

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 6 月 7 日 (07.06.2001)

PCT

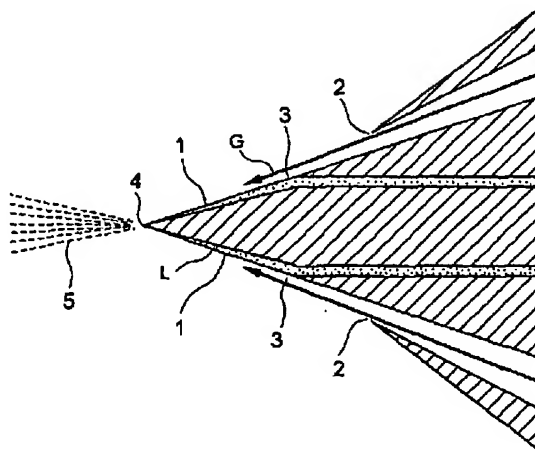
(10) 国際公開番号  
WO 01/40402 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 11/08, C01F 17/00, C01G 9/08 千250-0862 神奈川県小田原市成田1060番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08526
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 1 日 (01.12.2000) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木島直人 (KI-JIMA, Naoto) [JP/JP]; 千227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa (JP). 三輪泰一郎 (MIWA, Taiichiro) [JP/JP]; 千250-0862 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                              |    |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願平 11-341853 | 1999 年 12 月 1 日 (01.12.1999) | JP |
| 特願平 11-341854 | 1999 年 12 月 1 日 (01.12.1999) | JP |
| 特願平 11-341855 | 1999 年 12 月 1 日 (01.12.1999) | JP |
| 特願平 11-341856 | 1999 年 12 月 1 日 (01.12.1999) | JP |
| 特願平 11-341857 | 1999 年 12 月 1 日 (01.12.1999) | JP |
- (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 千101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 化成オプトニクス株式会社 (KASEI OPTONIX, LTD.) [JP/JP]; (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 蛍光体の製造方法



WO 01/40402 A1

(57) Abstract: A method for producing a phosphor which comprises spraying a phosphor material solution containing a metal element constituting the phosphor into a gas atmosphere, preferably by means of a nozzle having a specific structure, to form fine droplets, preferably classifying the droplets so as to provide droplets having a weight average particle diameter of 0.5 to 20  $\mu$ m and a particle size distribution wherein 90 wt % of droplets have a diameter two times or less the weight average particle diameter and at the same time increasing twofold or more the volume concentration of droplets in the gas, drying the droplets to form solid particles, preferably coating the surface of the solid particles with a modifying material, introducing the solid particles into a thermal decomposition synthesis furnace and heating them to effect a thermal decomposition synthesis, and preferably thereafter heating again at a temperature which is 100 °C or more lower than the thermal decomposition temperature. The method can be used for producing with ease a phosphor which is reduced in the amount of coagulated particles, has a spherical form, has a high purity, has uniform chemical composition, and is excellent in luminous characteristics.

[続葉有]



添付公開書類：  
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

凝集粒子が少なく、球状かつ高純度で化学組成が均一で発光特性の優れた蛍光体を簡便に製造する。

蛍光体の構成金属元素を含有する蛍光体原料溶液を、好ましくは、特定構造のノズルを使用して、ガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成し、好ましくは、該液滴を分級して、液滴の重量平均粒子径を0.5～20  $\mu\text{m}$ の範囲で、かつそれらの90重量%が重量平均粒子径の2倍以下を有する粒径となるように調整し、同時に液滴の気体中の体積濃度を2倍以上に濃縮した後に、乾燥して固体粒子となし、該固体粒子に好ましくは表面に修飾物質を被覆し、これを随伴する前記ガスと共に前記固体粒子を熱分解合成炉に導入して加熱し、熱分解合成し、好ましくはその後に熱分解温度の100℃以下の温度で再加熱する。

## 明細書

## 蛍光体の製造方法

## 技術分野

本発明は、ブラウン管、蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネル（PDP）などに用いられる主相が酸化物、硫化物、又は、酸硫化物等の蛍光体の製造方法に関する。

## 背景技術

ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに用いる蛍光体は、従来、原料粉末を混合した後、坩堝などの焼成容器に入れて高温で長時間加熱することにより固相反応で蛍光体を生成し、ボールミルなどで微粉碎して製造された。

しかし、この方法で製造された蛍光体は、不規則形状の一次粒子の凝集体粉末からなっている。この蛍光体を塗布して蛍光膜を形成すると、得られるブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどの蛍光膜は不均質で充填密度が低いため、発光特性も低かった。また、固相反応後にボールミルなどで微粉碎して所望の粒径の蛍光体を得ているが、その際に物理的及び化学的な衝撃が加えられる。その結果、粒子内や表面に欠陥が発生して発光強度が低下するという不都合があった。さらには、坩堝などの焼成容器に入れて高温で長時間加熱するために、坩堝からの不純物の混入による発光特性の低下を避けることができず、また、原料粉末の粒度によっては固相反応が十分に進行せずに、不純物相が混在して発光特性の低下を招くことがあった。また、高温で長時間加熱するため消費エネルギーが大きくなり、蛍光体の製造コストを押し上げていた。

また、蛍光体の構成金属元素を含有する溶液を超音波噴霧器等で微細な液滴となし、熱分解反応炉で加熱して蛍光体を製造する方法が提案されている（特開平2000-87033号）。しかし、超音波噴霧器を使用して微細な液滴を大量に発生させるためには、数百個～数千個の超音波発生素子を同時に駆動する必要がある、

多大なエネルギーを投入する必要があった。また、超音波発生素子ごとの形状の微妙な違いにより、得られる液滴の粒度分布が広くなり、乾燥・熱分解合成後の得られる蛍光体の粒度分布が広くなるという問題があった。

更に、上記の液滴を熱分解合成炉内で熱分解する方法によると、熱分解反応炉内で液滴から多量の水蒸気が発生し、さらに水が解離して酸素分圧を高くするため、還元性雰囲気中で原子価を保ちやすいEu<sup>2+</sup>等の賦活イオンの原子価が不安定になり、所望の発光特性が得られないという問題があった。また、熱分解反応炉内への多量の水蒸気の混入は、熱エネルギーの浪費の原因となる外、熱分解反応炉の処理のみで結晶性が高く、かつ賦活剤イオンを結晶内に均一に賦活することは難しく、発光特性の良好な蛍光体を得ることができなかった。

また、蛍光体の分散性改善、蛍光体の劣化防止、蛍光体の支持体への塗布接着性向上、反射率制御など蛍光体の表面物性の改善を目的としてその表面に各種表面処理物質や体色を有する顔料粒子など（表面修飾物質）を被覆することが行われているが、この表面修飾蛍光体は、従来、蛍光体原料粉末を混合し、坩堝などの焼成容器に充填し、高温で長時間加熱して固相反応により焼成物を生成し、ボールミルなどで微粉碎して蛍光体粒子を得た後、表面修飾物質の水スラリー中に投入して蛍光体粒子表面に湿式法で表面修飾物質を付着させるのが一般的であった。

ところが、固相反応により製造された蛍光体粒子は、形状が不規則で一次粒子の凝集体からなっているため、このような不規則形状の蛍光体粒子への表面修飾物質の付着は、不完全なものであるため、蛍光体粒子の取り扱い中や塗布中に表面修飾物質が剥離することがあり、表面修飾物質の性能を十分に発揮できないことがあった。また、表面修飾物質を蛍光体粒子表面に被覆するときに、高い被覆率が要求される場合、多量の表面修飾物質を被覆する必要があり、コスト高を招くばかりでなく、励起線や発光光を吸収して発光効率の低下を招いていた。しかも湿式法で表面修飾物質を付着させる場合、水等の液体を媒介して行うため、付着工程が煩雑であった。

そこで、本発明は、上記の問題点を解消し、蛍光体粒子の粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状若しくはそれに近い形状を有し、高純度で化学組成が均一で、

発光特性の優れた蛍光体を少ないエネルギー消費で製造できる方法を提供しようとするものであり、この蛍光体は、ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに適用する際に、均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成するのに適したものである。

また、本発明は凝集の少ない球状若しくは球状に近い形状の蛍光体粒子表面に、緻密で剥離の少ない密着性の良好な表面修飾層を有する蛍光体の製造方法を提供しようとするものである。

#### 発明の開示

本発明は、下記の構成を採用することにより前記の課題の解決を可能にした。

(1) 蛍光体の構成金属元素を含有する蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成し、これを乾燥して固体粒子となし、さらに随伴する前記ガスと共に前記固体粒子を熱分解合成炉に導入して加熱し、熱分解合成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

(2) 前記蛍光体の構成金属元素の金属塩を溶解した水溶液を用いる前記(1)に記載の蛍光体の製造方法。

(3) 前記蛍光体原料溶液に溶解している金属塩の少なくとも10重量%が硝酸塩又は酢酸塩である前記(1)又は(2)に記載の蛍光体の製造方法。

(4) 前記蛍光体原料溶液に溶解している金属塩の少なくとも50重量%が硝酸塩又は酢酸塩である前記(1)～(3)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(5) 前記蛍光体原料溶液にフラックスを含有させる前記(1)～(4)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(6) 前記蛍光体が硫化物又は酸硫化物(oxy sulfide)を主相とする蛍光体の場合、前記蛍光体原料溶液にチオ尿素又はチオアセトアミドなどの硫黄を含有する化合物を添加する前記(1)～(5)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(7) 前記液滴を分級した後、熱分解合成する前記(1)～(6)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(8) 前記分級を慣性分級器で行う前記(7)に記載の蛍光体の製造方法。

(9) 前記分級により前記液滴の重量平均粒子径を0.5～20 $\mu$ mの範囲で、か

つそれらの90重量%が重量平均粒子径の2倍以下を有する粒径となるように調整する前記(7)又は(8)に記載の蛍光体の製造方法。

(10) 前記重量平均粒子径を1.0～10 $\mu$ mの範囲に調整する前記(9)に記載の蛍光体の製造方法。

(11) 前記分級と同時に、前記液滴の気体中の体積濃度を2倍以上に濃縮する前記(7)～(10)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(12) 前記雰囲気ガスまたは前記随伴気体として、酸化性ガス、還元性ガスまたは不活性ガスを用いる前記(1)～(11)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(13) 前記酸化性ガスとして空気をを用いる前記(12)に記載の蛍光体の製造方法。

(14) 前記還元性ガスとして窒素と水素の混合ガスを用いる前記(12)に記載の蛍光体の製造方法。

(15) 前記還元性ガスとして、硫化水素又は二硫化炭素ガスを用いる前記(12)に記載の蛍光体の製造方法。

(16) 前記還元性ガスとして、水素又は一酸化炭素を含有する窒素を用いる前記(12)に記載の蛍光体の製造方法。

(17) 前記蛍光体が硫化物又は酸硫化物を主相(main phase)とする蛍光体の場合、前記随伴気体として硫黄をその構成元素として含むガスを使用する前記(12)に記載の蛍光体の製造方法。

(18) 前記液滴の乾燥を酸化性ガス、還元性ガス又は不活性ガス雰囲気中で行う前記(1)～(17)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(19) 前記液滴の乾燥方法が加熱乾燥であり、該乾燥の加熱速度を毎秒400℃以下に調整する前記(1)～(18)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(20) 前記乾燥して固体粒子とする工程後、該乾燥粒子を100℃以上に保温した状態で前記熱分解合成工程に移行する前記(1)～(19)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(21) 前記熱分解合成を加熱温度500～1900℃、加熱時間0.5秒～10分の範囲に調整して行う前記(1)～(20)のいずれかに記載の蛍光体の製造方

法。

(22) 前記蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体の場合、前記熱分解合成は加熱温度900～1900℃、加熱時間0.5秒～10分の範囲に調整して行う前記(21)に記載の蛍光体の製造方法。

(23) 前記熱分解合成工程の加熱温度を1000～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整する前記(22)に記載の蛍光体の製造方法。

(24) 前記蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体であり、前記熱分解合成は硫化性ガス雰囲気下で加熱温度500～1100℃、加熱時間0.5秒～10分の範囲に調整して行う前記(21)に記載の蛍光体の製造方法。

(25) 前記熱分解合成の加熱温度を600～1050℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整する前記(24)に記載の蛍光体の製造方法。

(26) 前記蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光体であり、前記熱分解合成は硫化性ガス雰囲気下で加熱温度700～1300℃、加熱時間0.5秒～10分の範囲に調整して行う前記(21)に記載の蛍光体の製造方法。

(27) 前記熱分解合成の加熱温度を800～1200℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整する前記(26)に記載の蛍光体の製造方法。

(28) 平滑面の後方に高压気体の噴出口を有し、前記平滑面の中間部に前記蛍光体原料溶液の供給口を有し、前記平滑面の先端から微細な液滴を放出するノズルを用い、前記噴出口から前記平滑面に沿って噴出された前記高压気体が前記平滑面から離れることなく高速気体流を形成し、該高速気体流に交差するように前記供給口から前記蛍光体原料溶液を供給し、該蛍光体原料溶液を前記高速気体流が前記平滑面に押し付けて薄膜流となし、該薄膜流を前記高速気体流により前記平滑面の先端から放出することによって前記微細な液滴を形成する前記(1)～(27)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(29) 先端部が断面V字型に交わる2つの平滑面を有し、該平滑面のそれぞれの後方に高压気体の噴出口を有し、前記平滑面の少なくとも一方の中間部に前記蛍光体原料溶液の供給口を有し、前記平滑面の先端部から微細な液滴を放出するノズルを用い、前記それぞれの噴出口から前記2つの平滑面に沿って噴出された前記高压

気体が前記それぞれの平滑面から離れることなく2つの高速気体流を形成し、該高速気体流の少なくとも一方に交差するように該前記供給口から前記蛍光体原料溶液を供給し、該蛍光体原料溶液を前記高速気体流により前記平滑面に押し付けて薄膜流となし、前記断面V字型の先端で衝突する前記2つの高速気体流により前記薄膜流を放出することによって前記微細な液滴を形成する前記(1)～(27)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(30) 前記高压気体の噴出方向を前記平滑面に対して角度を付して設ける前記(28)又は(29)に記載の蛍光体の製造方法。

(31) 前記平滑面の先端が環状のノズルを用いる前記(28)～(30)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(32) 前記ノズルを熱分解合成炉内に配置し、前記ノズルから放出される液滴を、該液滴に随伴するガス雰囲気下で熱分解合成を行う前記(28)～(31)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(33) 複数の溶液流路を有し、その先端部にはそれぞれ圧電素子ヘッドを備えたノズルを用い、前記蛍光体原料溶液を前記ノズルからガス雰囲気中に放出することによって前記微細な液滴を形成する前記(1)～(27)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(34) 複数の溶液流路を有し、その先端部にはそれぞれサーマルヘッドを備えたノズルを用い、前記蛍光体原料溶液を前記ノズルからガス雰囲気中に微細な液滴として放出することによって前記微細な液滴を形成する前記(1)～(27)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(35) 前記固体粒子に随伴する前記ガスの水蒸気濃度を1体積%以下に低減した後、前記熱分解合成を行う前記(1)～(34)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(36) 前記固体粒子に随伴するガスの水蒸気濃度を0.1体積%以下に低減する前記(35)に記載の蛍光体の製造方法。

(37) 前記固体粒子に随伴するガスの一部を分級器により除去し、残りの前記ガスに水蒸気濃度の低いガスを添加することにより前記固体粒子に随伴するガスの

水蒸気濃度を低減する（３５）又は（３６）に記載の蛍光体の製造方法。

（３８）前記分級器により除去されたガスを冷却して該ガス中の水分を除去し、低い水蒸気濃度のガスを回収して前記液滴形成の雰囲気ガスとして用いる前記（３７）に記載の蛍光体の製造方法。

（３９）前記分級を行った後、前記随伴気体より低い水蒸気濃度の気体を添加し、次いで熱分解合成する前記（１）～（３８）のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

（４０）前記随伴気体に添加する気体として、水素、一酸化炭素、少量の水素を含む窒素若しくはアルゴン、又は、少量の一酸化炭素を含む窒素若しくはアルゴンを使用する前記（３９）に記載の蛍光体の製造方法。

（４１）前記蛍光体が硫化物又は酸硫化物を主相とする蛍光体の場合、前記随伴気体に添加する気体が、硫化水素又は二硫化炭素を含有する前記（３９）に記載の蛍光体の製造方法。

（４２）前記熱分解合成炉中での前記熱分解合成を、加熱温度を６００～１９００℃、加熱時間を０．５秒～１０分の範囲で処理して得られた熱分解生成物を捕集し、次いで再加熱用の焼成容器に充填して、前記熱分解合成の加熱温度より１００℃以上低くかつ加熱温度を５００～１８００℃、加熱時間を１０分～２４時間の範囲で再加熱処理する前記（１）～（４１）のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

（４３）前記蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体であり、前記熱分解合成は、加熱温度を９００～１９００℃、加熱時間を０．５秒～１０分の範囲で調整し、前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より１００℃以上低い、加熱温度を８００～１８００℃、加熱時間を１０分～２４時間の範囲で調整する前記（４２）に記載の蛍光体の製造方法。

（４４）前記蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体の場合、前記熱分解合成は、加熱温度を６００～１１００℃、加熱時間を０．５秒～１０分の範囲で調整し、前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より１００℃以上低い、加熱温度を５００～１０００℃の範囲で、加熱時間を１０分～２４時間の範囲で調整する前記（４２）に記載の蛍光体の製造方法。

（４５）前記蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光体の場合、前記熱分解合成は、

加熱温度を600～1300℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、前記再加熱処理は、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低い、加熱温度を500～1200℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で調整する前記(42)に記載の蛍光体の製造方法。

(46) 前記再加熱処理時の雰囲気ガスとして酸化性ガス、還元性又は不活性ガスを用いる前記(42)～(45)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(47) 前記還元性ガスとして、水素と窒素の混合ガス、水素とアルゴンの混合ガス、一酸化炭素と窒素の混合ガス、又は一酸化炭素とアルゴンの混合ガスを用いる前記(46)に記載の蛍光体の製造方法。

(48) 前記不活性ガスとして、窒素又はアルゴンを用いる前記(46)に記載の蛍光体の製造方法。

(49) 前記還元性ガス又は不活性ガスに、硫化水素又は二硫化炭素を添加する前記(46)に記載の蛍光体の製造方法。

(50) 前記再加熱処理工程の加熱温度を、前記熱分解合成工程の加熱温度より200℃以上低く調整する前記(42)～(49)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(51) 前記蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成させ、これを乾燥して固体粒子となし、該固体粒子の表面に表面修飾物質を付着させてから、随伴気体と共に熱分解合成炉に導入して熱分解する前記(1)～(50)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(52) 前記蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成させ、これを乾燥して固体粒子となし、随伴気体と共に熱分解合成炉に導入して熱分解させた後、該熱分解生成物粒子の表面に表面修飾物質を付着させる前記(1)～(50)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(53) 前記熱分解生成物粒子の表面に表面修飾物質を付着させた後、さらに0.5秒～10分間加熱処理する前記(51)又は(52)に記載の蛍光体の製造方法。

(54) 前記表面修飾物質を水溶液若しくは懸濁液となし、これを随伴気体中の前記乾燥粒子又は前記熱分解生成物粒子の表面に噴霧して付着させる前記(51)～

(53) のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(55) 前記表面修飾物質の液滴、及び／又は前記乾燥粒子若しくは前記熱分解生成物粒子に静電気を付与し、静電力により前記粒子表面に前記液滴を付着させる前記(54)に記載の蛍光体の製造方法。

(56) 前記表面修飾物質の粉末、及び／又は前記乾燥粒子若しくは前記熱分解生成物粒子に静電気を付与し、静電力により前記粒子表面に前記粉末を付着させる前記(51)～(53)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図1：本発明で原料溶液の液滴化に使用されるノズルの一例の斜視図。

図2：図1のノズルのA-A'における断面図である。

図3：本発明で原料溶液の液滴化に使用されるノズルの他の例の斜視図。

図4：図3のノズルのB-B'における断面図である。

図5：本発明で原料溶液の液滴化に使用されるノズルの更に他の例の斜視図。

図6：図5のノズルのC-C'における断面図である。

図7～図9：本発明で原料溶液の液滴化に使用されるノズルの更に別の例の概略断面図。

図10、図11：本発明の表面修飾層を有する蛍光体の製造プロセスを示すフローチャート。

1：平滑面	2：気体噴出口	3：溶液供給口
4：ノズルの先端	5：微細な液滴	G、G'：気体流路
L：液体流路	A：圧電体	D：ダイヤフラム
H：発熱抵抗素子	P：保護層	E：電極

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる蛍光体原料溶液は、蛍光体の構成金属元素を含有する溶液であり、主に、無機金属塩や金属錯体等の有機金属化合物（以下、単に「金属塩」ともいう）などの水溶性物質で、熱分解合成工程の雰囲気の下で高温に加熱するときに酸化物、

硫化物、又は酸硫化物に分解反応する物質の溶液が好ましい。なお、蛍光体の構成金属元素の酸化物や硫化物を、酸に溶解して得られる金属塩水溶液を使用することも可能である。蛍光体の合成を容易にするために、蛍光体の構成金属元素の硝酸塩水溶液や酢酸塩水溶液を使用することが好ましい。硝酸塩水溶液や酢酸塩水溶液を使用するときには、微細な液滴状態の硝酸塩粒子や酢酸塩粒子が形成され、加熱により容易に分解して蛍光体を生成することができる。

本発明では、蛍光体原料溶液に溶解されている金属塩の少なくとも10重量%が硝酸塩又は酢酸塩であることが好ましく、少なくとも50重量%であることがさらに好ましい。この金属塩水溶液には、種々の目的で、蛍光体の構成金属元素以外の金属元素や添加物を含有させても良い。

硫化物や酸硫化物を主相とする蛍光体を合成するときには、蛍光体原料溶液中にチオ尿素やチオアセトアミドなどの硫黄を含有する化合物を溶解しておくことが好ましい。

また、水溶液中に少量のフラックスを添加してこれを含有させておくと、熱分解反応を比較的低温で短時間で結晶性の高い球状の蛍光体粒子を生成することができる。フラックスの具体例としては、ハロゲン化アルカリ金属塩、ハロゲン化アルカリ土類金属塩、ハロゲン化アンモニウム塩、ホウ酸、ホウ酸アルカリ、リン酸、リン酸アルカリなどを挙げることができる。

なお、良好な発光特性を得るためには、キラーセンターとなる鉄やニッケルなどの不純物元素の含有量の少ない原料を使用することが好ましい。

蛍光体原料は水や酸に投入して攪拌して完全に溶解することが望ましい。溶液中の各元素濃度は、蛍光体粒子の直径に対する微細な液滴の直径にしたがって調整される。即ち、蛍光体粒子の直径に対する液滴直径の比が大きければ、溶液中の溶質濃度を低くし、その比が小さければ溶質濃度を高く調整するのがよい。良好な蛍光体を合成するためには、水溶液中の金属元素の溶質濃度 $C$  ( $C$ は重量モル濃度で、水1kg中に含有される全ての金属元素の合計モル数)は $0.01 \leq C \leq 5$ の範囲に調整することが好ましい。

蛍光体原料溶液から微細な液滴を形成する方法としては、従来から知られている

種々の方法が使用できるが、例えば、以下の方法が挙げられる。即ち、(1) 平滑 (smooth) 面に沿って高圧気体を噴出させて高速気体流を形成し、該高速気体流に交差するように平滑面の中間部に設けられた供給口より蛍光体原料溶液を供給し、該溶液を前記高速気体流により平滑面に押し付けて薄膜流となし、該薄膜流を高速気体流により平滑面の先端から微細な液滴として放出する方法、(2) 上記(1)の方法と原理的には同じであるが、2つの平滑面を用いて、その先端が断面V字型に交わるようにし、これらの2つの平滑面に前記高速気体流を形成し、前記平滑面の少なくとも一方の中間部に設けられた供給口より前記高速気体流に交差するように蛍光体原料溶液を供給し、該溶液を前記高速気体流により平滑面に押し付けて薄膜流となし、該薄膜流をノズルの先端で衝突する高速気体流により平滑面の先端から微細な液滴として放出する方法(米国特許5845846号明細書)、(3) 複数の溶液流路を有し、その先端部分に圧電素子ヘッドを備えたノズルを用い、前記蛍光体原料溶液を前記ノズルからガス雰囲気中に微細な液滴として放出させる方法(日本特許2866848号公報参照)、(4) 複数の溶液流路を有し、その先端部分にサーマルヘッドを備えたノズルを用い、前記蛍光体原料溶液を前記ノズルからガス雰囲気中に微細な液滴として放出させる方法、(5) 加圧空気で液体を吸い上げながら噴霧して平均粒径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の液滴を形成する方法、(6) 圧電結晶からの2MHz程度の超音波を加えて平均粒径 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ の液滴を形成する方法、(7) 孔径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のオリフィスを振動子により振動させて平均粒径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の液滴を形成する方法、(8) 回転円板上に蛍光体原料溶液を一定速度で落下させて遠心力によって平均粒径 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の液滴を形成する方法、(9) 液体表面に高い電圧を印加して平均粒径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の液滴を発生する方法等である。

これらの方法による液滴化手段により蛍光体を構成する金属塩が溶解された蛍光体原料溶液の液滴を形成した後、この液滴を乾燥し、加熱して熱分解合成するか、前記ノズルを熱分解合成炉中に配置して微細な液滴の形成と同時に熱分解合成を行うことにより、高純度で化学組成が均一で、粒度分布が狭く、凝集粒子が少ない球状の蛍光体が製造される。

本発明において、微細で均一な液滴が得やすい点、液滴の粒子径コントロールが容易である点、凝集が少なく、粒子径分布の狭い蛍光体が得られ、ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどにより適した蛍光体がえられる点等から、上述の液滴化手段の中でも、上記（１）～（４）の方法が好ましく、特に上記（２）の方法が好適である。

図１は、上記（１）に記載の液滴化方法に使用されるノズルの１実施例を示す斜視図であり、図２は、図１におけるＡ－Ａ'面の断面図である。本例においては、平滑面１の後端に設けた気体噴出口２から、好ましくは０．０５～１．５MPaの圧力の高圧気体を平滑面１に沿って噴出させて高速気体流を形成する。平滑面１は、水平面に対して１０～８０度傾斜されているのが好ましい。そして、平滑面１の中間に設けた液体供給口３から前記高速気体流に対して、好ましくは１～９０度の角度にて交差するように蛍光体原料溶液を供給し、かかる蛍光体原料溶液を前記高速気体流により平滑面１に押しつけて薄く引き伸ばして薄膜流を形成する。かかる薄膜流は、前記高速気体流により平滑面１の先端４から放出され、微細な液滴５が形成される。

なお、図１の例は、平滑面１が板状であり、その外観形状が板状のノズルを示したが、平滑面１を湾曲させ、ノズル全体を円筒状とし、ノズルの先端（平滑面の先端４）を環状に形成させてもよい。この場合は、円筒の外周面を平滑面１とし、該平滑面１の後端において環状に気体噴出口２を設けると共に、環状の平滑面１の中間に環状の液体供給口３を設け、環状の噴出口２から高圧気体を環状平滑面１に沿って噴出させて高速気体流を形成する。そして、平滑面１の中間に設けた環状の液体供給口３から前記高速気体流に交差するように環状に蛍光体原料溶液を供給する。供給された蛍光体原料溶液は、前記高速気体流により平滑面１に押しつけられ、薄く引き伸ばされて薄膜流を形成する。かかる薄膜流は、前記高速気体流の作用により平滑面１の先端４から環状に放出され、微細な液滴５が形成される。

図３は、上記（２）に記載の液滴化方法に使用されるノズルの斜視図であり、図４はそのＢ－Ｂ断面の断面図を示す。かかるノズルは、図１に例示のノズルと同様に、外観が板状の形状を持ったノズルであるが、２つの傾斜した平滑面１、１を有

し、かかる2つの平滑面1、1は、その先端部において断面V字型に交わっている。V字型の角度は、10～80度が好ましい。両平滑面1、1の後方にそれぞれ設けた気体噴出口2、2から高压気体を平滑面1、1に沿って噴出させて高速気体流を形成する。平滑面1、1の中間に設けた2つの液体供給口3、3から高速気体流に交差するように蛍光体原料溶液を供給する。高速気体流により原料溶液を平滑面1、1に押しつけて薄く引き伸ばして薄膜流とされる。かかる薄膜流は、平滑面の先端4で衝突する2つの高速気体流により、前記平滑面の先端から放出され、微細な液滴5を形成する。

図3には、平滑面1、1が板状であり、外観が板状のノズルを示したが、図1における変形例として上記に記載したのと同様に、かかる先端の断面V字型のノズルにおいても、平滑面1、1を湾曲させ、ノズル全体を円筒状に形成し、ノズルの先端4が環状になるようにして液滴5が放出される構造にしてもよい。

図5は、上記した外観が円筒状の形状で、先端部が断面V字型を有する1例のノズルの斜視図であり、図6はそのC-C面の断面図である。かかるノズルでは、高压気体噴出口2、2から噴出した高速気体流がその流路の途中に設けられた供給口3、3から供給された蛍光体原料溶液液体を平滑面1、1に押しつけて薄く引き伸ばしてそれぞれが薄膜流とされる。該薄膜流は、環状に並んだ平滑面の先端4で衝突する2つの高速気体流により環状に放出されて微細な液滴5を形成する。本例のノズルにおいては、平滑面1、1の先端4を環状ノズルの周方向に屈曲させてあり、蛍光体原料溶液の液滴は環状の平滑面1、1の先端4からノズルの外周面側に向かって放出される。このように、環状ノズルは先端をノズルの軸方向から円周方向の適宜の角度に向けて形成することができ、液滴の乾燥、熱分解合成等の処理を考慮すると、雰囲気ガス中に広く分散させる方が処理効率が高いので、前記角度を設けることが好ましい。

これら、先端で交わる2つの傾斜した平滑面を有する断面V字型のノズルを用いて蛍光体原料溶液を液滴化する場合、蛍光体原料溶液を供給する液体供給口2を2つの平滑面1、1の一方のみに設け、ノズルの先端で衝突する2つの高速気体流の一方を蛍光体原料溶液を随伴する気体流と、残る他方の蛍光体原料溶液を随伴しな

い高速気体流とを衝突させるようにしてもよい。

図7は、上記(2)の方法である、断面V字型のノズルの更に別の実施例を例示する断面図である。本例は外観が円筒状を呈するペンシルタイプであり、円筒の芯部から外周に向かって軸に平行に順次、気体流路G、液体流路L及び気体流路G'をそれぞれ形成しておき、外周側の気体流路G'の途中に環状に設けられた高圧気体噴出口2から環状平滑面1に沿って高圧気体を噴出させて高速気体流を形成する。平滑面1の中間に設けた環状の液体供給口3から高速気体流と交差するように蛍光体原料溶液を供給し、該原料溶液を高速気体流により環状平滑面1に押しつけて薄く引き伸ばして薄膜流を形成する。平滑面の先端4で円周方向に向かって外側(外周側)に位置し、気体流路G'から放出される高速気体流と芯部に位置する気体流路Gから放出される気体流とを環状平滑面1の先端4で衝突させるとともに、かかる気体流によって前記薄膜流を先端から放出することにより微細な液滴5が形成される。なお、高圧気体の噴出口2や原料溶液供給口3はスリット状でもよいし、独立した複数の小孔であってもよい。

この液滴を乾燥し、加熱して熱分解合成することにより、賦活剤で賦活された蛍光体を得ることができる。液体供給口3は高圧気体噴出口2より高圧気体流の進行方向に向かって前方に設ける必要がある。

このようにして形成された蛍光体原料溶液の微細な液滴5は、例えば、気流中を降下する間に乾燥され、気流により熱分解合成炉に導入して蛍光体を製造するか、前記ノズルを熱分解合成炉中に配置して熱分解合成時の雰囲気ガスを前記高圧ガスとして使用して液滴形成と熱分解合成を同時に行ってもよい。

図8は、上記(3)の方法である、圧電素子ヘッドノズルを備えた複数のノズルの1つを示す概略断面図であり、溶液流路Lの先端部分(蛍光体原料溶液が放出されるノズルの先端部4の近傍)の内壁または外壁に圧電材料からなる圧電体A(図8のa)参照)を付設する。この圧電体に交流の電氣的エネルギーを印加して圧電体Aを変形させ(図8のb)参照)、その際の先端部分の溶液流路Lの体積を変動させることにより、溶液流路Lの先端4から微細な蛍光体原料溶液からなる液滴5を噴出させるものである。

また、図9は上記(4)の方法である、複数のサーマルヘッドを備えたノズルの1つを表す概略断面図であり、溶液流路Lの先端部分(蛍光体原料溶液が放出されるノズルの先端部4の近傍)において溶液流路Lの内壁もしくは外壁を発熱体素子Hなどの加熱手段により瞬間的に加熱して、蛍光体原料溶液中に泡を発生させ、その時の泡の圧力により原料溶液を噴出させて微細な液滴5を得るものである。

本発明の微細な液滴の形成時の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素、水素、少量の水素を含む窒素、又は少量の水素を含むアルゴンなどを使用できるが、良好な発光特性を得るためには、発光に関与する賦活剤イオンの種類により気体を選択することが重要である。例えば、酸化雰囲気中で原子価を保ちやすいEu<sup>3+</sup>等を賦活イオンとする場合は、空気や酸素などの酸化性ガスが好ましく、また還元雰囲気中で原子価を保ちやすいEu<sup>2+</sup>等を賦活イオンとする場合は、水素や、少量の水素を含む窒素やアルゴンなどの還元性ガスが好ましい。硫化物や硫酸化物を主相とする蛍光体を製造する場合は、硫化水素ガス、二硫化炭素ガス、又は硫黄をその構成元素として含む硫化性の気体を使用することが好ましい。

微細な液滴を乾燥して金属塩粒子を形成する前に分級して、重量平均粒子径を0.5～20 $\mu$ mで、90重量%の微細な液滴が重量平均粒子径の2倍以下を有する粒径に調整することが望ましい。このように粒度分布の狭い液滴から蛍光体粒子を製造すると、平均粒子径が0.1～15 $\mu$ mの範囲の蛍光体粒子を得ることができ、蛍光膜形成時の塗布特性を良好にすることができる。乾燥前に除かれた微細な液滴は、回収して原料の金属塩水溶液として再使用することができる。

微細な液滴の重量平均粒子径が0.5 $\mu$ mより小さな液滴が増えると、得られる蛍光体が極度に小さくなり、蛍光体スラリーを調製するときに、粘度が高くなって蛍光膜の塗布特性が低下する。20 $\mu$ mより大きな液滴が増えると、得られる蛍光体が極度に大きくなって、緻密で高精細の蛍光膜を形成しにくくなる。より好ましくは、分級により重量平均粒子径を1～10 $\mu$ mで、90重量%の微細な液滴が重量平均粒子径の2倍以下、更に好ましくは1.5倍以下の粒径の微細な液滴とするのがよい。

熱分解合成炉における蛍光体の生産効率を上げるためには、分級時に液滴同伴気

体の単位体積当たりの液滴体積を2倍以上に濃縮することが好ましい。液滴を分級するための分級器としては、重力分級器、遠心分級器、慣性分級器などを使用できるが、その中でも慣性分級器が好適である。慣性分級器は、同伴する気体の一部と共に、粒子径範囲の下限未満の液滴を除去するのに適している。ただし、前記ノズルを熱分解合成炉内に配置し、該ノズルから放出される液滴を随伴するガスと共に熱分解する場合は、熱分解合成工程の前工程である液滴の分級工程を省略することができる。

微細な液滴の乾燥方法としては、凍結乾燥や減圧乾燥なども可能であるが、加熱乾燥が好適である。例えば、前記の微細な液滴の形成手段を円筒容器の上方に配置し、下方に乾燥用の加熱帯を設け、下方に流れる随伴気体中に微細な液滴を放出し、降下する間に乾燥させることができる。

加熱乾燥した金属塩粒子は、100℃以上に保温された状態で熱分解合成炉に移行することが望ましい。100℃を下回ると、乾燥時に発生した水蒸気が凝縮して金属塩粒子を部分的に溶解して凝集し、所望の形状や粒径の蛍光体粒子を得ることができない場合がある。

本発明では、乾燥工程で得た金属塩粒子や金属錯体粒子を随伴する気体は、水蒸気濃度を1体積%以下、好ましくは0.1体積%以下に低減した後、熱分解合成することが好ましい。熱分解工程に先立つ液滴の乾燥工程で水蒸気が発生するため、随伴する気体をそのまま熱分解合成炉に導入すると、多量の水蒸気を含有し、熱分解合成炉で高温に加熱されて水が解離して酸素分圧を高める。還元性雰囲気中で原子価を保ちやすいEu<sup>2+</sup>等の賦活イオンを含有する蛍光体は、随伴する気体の水蒸気濃度が1体積%を超えると、賦活イオンが不安定になり所望の発光特性を得ることができなくなる。熱分解合成炉に多量の水蒸気が混入すると、熱エネルギーの浪費の要因となる。

前記の水蒸気濃度を低減する方法は、液滴を分級する場合と同様に、重力分級器、遠心分級器、慣性分級器などの分級器を使用して随伴気体の一部を除去して随伴気体の体積当たりの金属塩粒子や金属錯体粒子の体積を増加させ、その後、水蒸気濃度の低い気体を添加する方法がある。なお、前記分級器において除去した気体は、

一旦冷却して水蒸気を凝縮して水として分離した後、液滴形成工程に戻すことが好ましい。

熱分解合成は、熱分解合成炉内において、熱分解合成温度が500～1900℃で、反応時間が0.5秒間～10分間の範囲に調整することが好ましい。熱分解合成温度が500℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解することができず、蛍光体を生成できない。また、結晶性が低い上に、賦活剤イオンが結晶内部を十分に賦活できないため、発光特性が低くなる。1900℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると、エネルギーの浪費となる。

結晶性が高く発光特性の良好な、酸化物を主相とする蛍光体を生成するためには、熱分解合成温度を900℃～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整することが好ましく、熱分解合成温度を1000℃～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲内に調整するのがより好ましい。酸化物を主相とする蛍光体を生成させる場合、熱分解合成温度が900℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができず、所望の結晶相からなる酸化物蛍光体を生成できない。また、賦活剤イオンが結晶内部を十分に賦活できないため、発光特性が低くなる。

結晶性が高く発光特性の良好な、硫化物を主相とする蛍光体を生成するためには、熱分解合成温度を500℃～1100℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整することが好ましく、特には600℃～1050℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲内に調整するのがより好ましい。熱分解合成温度が500℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができず、所望の結晶相からなる硫化物蛍光体を生成できない。また、賦活剤イオンが結晶内部を十分に賦活できないため、発光特性が低くなる。

結晶性が高く発光特性の良好な、酸硫化物を主相とする蛍光体を生成するためには、熱分解合成温度を700℃～1300℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整することが好ましく、特には800℃～1200℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲内に調整するのがより好ましい。熱分解合成温度が600℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができ

ず、所望の結晶相からなる酸硫化物蛍光体を生成できない。また、賦活剤イオンが結晶内部を十分に賦活できないため、発光特性が低くなる。

本発明において、熱分解合成は、一段で行ってもよいが、前段の熱分解合成により得た熱分解生成物である、所望の結晶相を含有する蛍光体粒子を再加熱処理してもよい。再加熱処理は、例えば密閉容器に充填した状態で行うことができる。この再加熱処理は、蛍光体粒子の結晶性を一層高めると共に、賦活剤イオンを結晶内部に均一に導入して賦活させることにより、発光特性の良好な球状蛍光体を得るのに有効である。

即ち、上記の条件で熱分解合成して得られた熱分解生成物を焼成容器に充填して、熱分解合成時の加熱温度より100℃以上低く、かつ、加熱温度が1800℃以下で、加熱時間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱することにより、発光特性のより良好な蛍光体を得ることができる。

なお、再加熱処理時の凝集粒子の生成をより確実に防止するためには、再加熱処理温度を、熱分解合成温度より200℃以上低くすることが特に好ましい。

本発明の熱分解合成では、熱分解合成炉内で加熱温度を600～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲に調整し、再加熱処理は、熱分解生成物を焼成容器に充填して、熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、かつ加熱温度を500～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。

本発明の蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体の場合、熱分解合成は、加熱温度を900～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、再加熱処理は、熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、加熱温度を800～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。

熱分解合成温度が900℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回ると、金属塩を十分に熱分解させることができず、所望の結晶相からなる酸化物蛍光体を生成できない。また、賦活剤イオンが結晶内部を十分に賦活できないため、発光特性が低くなる。このような酸化物粉末を、加熱温度を800～1800℃で、反応時

間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱処理しても、結晶性は良好になるものの、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。熱分解合成温度が1900℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると、不要なエネルギーを浪費する。

一方、再加熱処理の加熱温度が800℃を下回ったり、加熱時間が10分間を下回ると、結晶性が低い上に賦活剤イオンが結晶内に均一に賦活されないため、発光輝度の良好な蛍光体を得ることができない。また、再加熱処理の加熱温度が1800℃を上回ったり、加熱時間が24時間を上回ると、不要なエネルギーを消費するだけでなく、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。

また、本発明の蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体の場合、再加熱処理は、熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、加熱温度を400～1000℃、加熱時間を10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。熱分解合成温度が500℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回る条件で得た熱分解生成物(硫化物粉末)を、加熱温度を500～1000℃で、反応時間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱処理しても、結晶性は良好になるものの、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。熱分解合成温度が1100℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると不要なエネルギーを浪費する。一方、再加熱処理の加熱温度が500℃を下回ったり、加熱時間が10分間を下回ると、結晶性が低い上に賦活剤イオンが結晶内に均一に賦活されないため、発光輝度の良好な蛍光体を得ることができない。また、再加熱処理の加熱温度が1000℃を上回ったり、加熱時間が24時間を上回ると、不要なエネルギーを消費するだけでなく、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光輝度を得ることができない。

本発明の蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光体の場合、熱分解合成の加熱温度を600～1300℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で調整し、再加熱処理は熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、加熱温度500～1200℃の範囲

で、10分～24時間の範囲に調整することにより、発光特性の良好な蛍光体を得ることができる。熱分解合成温度が600℃を下回ったり、反応時間が0.5秒間を下回る条件で得た熱分解生成物（酸硫化物粉末）を、加熱温度を500～1200℃で、反応時間を10分～24時間の範囲に調整して再加熱処理しても、結晶性は良好になるものの、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。熱分解合成温度が1300℃を上回ったり、反応時間が10分間を上回ると不要なエネルギーを浪費する。一方、再加熱処理の加熱温度が500℃を下回ったり、加熱時間が10分間を下回ると、結晶性が低い上に賦活剤イオンが結晶内に均一に賦活されないため、発光輝度の良好な蛍光体を得ることができない。また、再加熱処理の加熱温度が1200℃を上回ったり、加熱時間が24時間を上回ると、不要なエネルギーを消費するだけでなく、多数の凝集粒子が発生するために、緻密な蛍光膜を形成することができず、所望の発光特性を得ることができない。

本発明においては、製造される蛍光体の分散性や蛍光体スラリーの塗布特性などを改善するために蛍光体の表面を修飾することができる。かかる表面を修飾した蛍光体を製造するには、蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴となし、乾燥し、該乾燥粒子表面に表面修飾物質を付着させてから、随伴気体と共に熱分解合成炉に導入する。又は、上記乾燥粒子を熱分解合成炉で処理した後に、熱分解生成物粒子の表面に表面修飾物質を付着して製造する。

蛍光体粒子に表面修飾層を形成するには、（1）前記乾燥粒子表面に表面修飾物質を付着させた後、熱分解合成炉に導入して表面修飾蛍光体を得る方法（図10）、及び（2）前記乾燥粒子を随伴気体と共に熱分解合成炉に導入して蛍光体粒子を形成した後、その表面に表面修飾物質を付着させて表面修飾蛍光体を得る方法（図11）がある。

蛍光体の表面に付着させる前記表面修飾層は、表面修飾物質を溶解した水溶液、表面修飾物質を懸濁させた懸濁液、又は、前記水溶液若しくは懸濁液を乾燥させた粉末を、前記乾燥粒子又は蛍光体粒子の表面に付着して形成する。その際に、前記水溶液若しくは懸濁液を噴霧して形成した液滴若しくはその粉末を帯電するか、前

記乾燥粒子若しくは蛍光体粒子を帯電するか、両者を逆極性に帯電させることにより、静電力で前記乾燥粒子若しくは蛍光体粒子表面に前記液滴若しくは粉末を付着することが好ましい。

本発明で使用する表面修飾物質としては、シリカ、アルミナ、アルミナゾル、チタニア、酸化亜鉛などの無機金属酸化物や、高温に加熱されて無機金属酸化物を生成する前記無機金属酸化物の前駆体、具体的には前記金属化合物、水酸化亜鉛、弁柄、アルミン酸コバルト、群青などの顔料粒子を挙げることができる。これらの表面修飾物質は、蛍光体の分散性や蛍光体スラリーの塗布特性などを改善するのに有効である。

本発明の蛍光体並びに表面修飾蛍光体は、蛍光体原料溶液中に溶解された各金属塩並びにその含有量を適宜選択することによって、 $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LnVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  ( $\text{Ln}$ はいずれもY、GdおよびLaの中の1種以上の希土類元素を表す)等の希土類元素で賦活された希土類酸化物蛍光体、希土類バナジン酸塩蛍光体、希土類酸硫化物蛍光体、Mnで賦活された珪酸亜鉛蛍光体 ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ )、 $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ などの $\text{Mn}^{2+}$ や $\text{Eu}^{2+}$ で賦活されたアルカリ土類金属のアルミン酸塩蛍光体、 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}$ などのTb賦活希土類の磷酸塩蛍光体、Ag、Cu、Auなどで賦活されたZnS系蛍光体や $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 系蛍光体等をはじめとするブラウン管、蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネル(PDP)等を使用される蛍光体を製造することができる。

以下、本発明を実施例でさらに詳細に説明する。

#### (実施例1)

蛍光体の化学組成が $(\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_2\text{O}_3$ となるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムをそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3の均質な金属塩水溶液を作成して原料溶液とした。

図3に示される断面V字型(角度 $60^\circ$ )で交わる2つの平滑面1、1を有する外観が板状のノズルを用い、気体噴出口2から1MPaに加圧された空気を噴出し、原料溶液供給口3から原料溶液を供給してノズルの先端4より液滴を放出した。

この液滴を慣性分級器で分級して、液滴の重量平均粒子径が $5\mu\text{m}$ で、90重量%の液滴が $10\mu\text{m}$ 以下を有する粒径に調整した。この液滴を空気中で $200^{\circ}\text{C}$ に加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を $200^{\circ}\text{C}$ に保持して熱分解合成炉に搬送し、最高温度が $1600^{\circ}\text{C}$ の電気炉内で10秒間滞留させて熱分解合成して酸化物蛍光体を得た。

得られた蛍光体粉末についてX線回折でパターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体の表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は $1\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して波長 $254\text{nm}$ 紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

#### (実施例2)

蛍光体の化学組成が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ となるように硝酸バリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウムをそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3の均質な溶液を作成して原料溶液とした。

実施例1と同じノズルを用い、水素を2体積%含有する窒素を $1\text{MPa}$ に加圧して気体噴出口2から噴出し、溶液供給口3から原料溶液を供給してノズルの先端4より液滴を放出した。

この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が $5\mu\text{m}$ で90重量%の微液滴が $10\mu\text{m}$ 以下を有する粒径の液滴に調整すると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。

分級された微液滴を $200^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を $200^{\circ}\text{C}$ に保持して熱分解合成炉に搬送して、最高温度が $1600^{\circ}\text{C}$ の熱分解合成炉内で10秒間熱分解合成して酸化物蛍光体を得た。

得られた蛍光体粉末についてX線回折でパターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は $1\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して波長 $254\text{nm}$ 紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光

を示した。

(実施例 3)

ZnSを主相とする硫化物蛍光体を製造した。硫化物蛍光体に含有される銀と塩素の濃度が0.01重量%となるように硝酸亜鉛水溶液に、硝酸銀水溶液及び塩化ナトリウム水溶液、さらにチオ尿素水溶液を添加して、溶質濃度Cが0.3の均質な溶液を作成して原料溶液とした。

実施例1と同じノズルを用い、窒素を1MPaに加圧して気体噴出口2から噴出し、原料溶液供給口3から原料溶液を供給してノズルエッジより液滴を放出した。

この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が5 $\mu$ mで90重量%の微液滴が10 $\mu$ m以下を有する粒径の液滴に調整した。

分級された微液滴を200℃で加熱乾燥して金属錯体粒子を得た。その後、随伴気体に微量の硫化水素を添加混合し、200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が1000℃の熱分解合成炉に導入して10秒間熱分解合成して硫化物蛍光体を得た。

得られた蛍光体粉末についてX線回折でパターンを調べたところ、不純物相を有しないZnS単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1 $\mu$ mであった。この蛍光体に対して加速電圧25kVの電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

(実施例 4)

蛍光体の化学組成が $(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2O_2S$ となるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムをそれぞれ水に溶解し、さらに、チオ尿素水溶液と微量のリン酸カリウムを添加して溶質濃度Cが0.3の均質な溶液を作成して原料溶液とした。

実施例1と同じノズルを用い、窒素を1MPaに加圧して噴出口2から噴出し、原料溶液供給口3から原料溶液を供給してノズルの先端4より液滴を放出した。

この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が5 $\mu$ mで90重量%の微液滴が10 $\mu$ m以下を有する粒径の液滴に調整すると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。

分級された微液滴を200℃で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。その後、微量の硫化水素を随伴気体に添加混合し、200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が1150℃の熱分解合成炉に導入して10秒間熱分解合成して酸硫化物蛍光体を得た。

得られた蛍光体粉末についてX線回折でパターンを調べたところ、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1  $\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して加速電圧25 kVの電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

#### (実施例5)

溶液流路の先端部分を100個に分岐し、それぞれの最先端部分に、図9に示される方式のサーマルヘッドを備えた10個のノズルを用い、この各ノズルから実施例1で調製された原料溶液の液滴を空气中に放出した。この液滴を随伴する空気を慣性分級器に導入して2倍に濃縮し、液滴の重量平均粒子径が19  $\mu\text{m}$ 、90重量%の液滴が25  $\mu\text{m}$ 以下を有する粒径に調整した。この液滴を随伴空気と共に乾燥ゾーンに導入して200℃に加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を200℃に保温したまま熱分解合成炉に搬送し、最高温度が1600℃の熱分解合成炉で10秒間滞留させて熱分解合成して蛍光体を得た。

得られた蛍光体の化学分析及びX線回折パターンを調べたところ、化学組成が $(\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_2\text{O}_3$ であり、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体の表面をSEM写真で観察したところ、滑らかで粒径の揃った略球状をなし、その平均粒径は4  $\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して波長254 nm紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

#### (実施例6)

溶液流路の先端部分を100個に分岐し、それぞれの最先端部分に図8に示される方式の圧電方式のヘッドを備えた10個のノズルを用い、この各ノズルから実施例2で調製された原料溶液の液滴を水素を2体積%含有する窒素ガス中に放出し

た。この液滴を随伴気体と共に慣性分級器に導入して3倍に濃縮し、液滴の重量平均粒子径が $1.9\mu\text{m}$ 、90重量%の液滴が $2.5\mu\text{m}$ 以下を有する粒径に調整した。この液滴を随伴気体と共に乾燥ゾーンに導入して $200^\circ\text{C}$ で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を $200^\circ\text{C}$ に保温したまま熱分解合成炉に搬送し、最高温度が $1600^\circ\text{C}$ の熱分解合成炉で10秒間滞留させて熱分解合成して蛍光体を得た。

得られた蛍光体の化学分析及びX線回折パターンを調べたところ、化学組成が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体の表面をSEM写真で観察したところ、滑らかで粒径の揃った略球状をなし、その平均粒径は $3.8\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して波長 $254\text{nm}$ 紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

#### (実施例7)

ZnSを主相とする硫化物蛍光体を製造した。実施例6と同じノズルを用い、この各ノズルから水素を2体積%含有する窒素ガス中に実施例3の原料溶液の液滴を放出した。この液滴を随伴気体と共に慣性分級器に導入して3倍に濃縮し、液滴の重量平均粒子径が $1.9\mu\text{m}$ 、90重量%の液滴が $2.5\mu\text{m}$ 以下を有する粒径に調整した。この液滴を随伴気体と共に乾燥ゾーンに導入して $200^\circ\text{C}$ で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子の随伴気体に微量の硫化水素を添加混合し、 $200^\circ\text{C}$ に保温した状態で熱分解合成炉に搬送し、最高温度が $1000^\circ\text{C}$ の熱分解合成炉で10秒間滞留させて熱分解合成して蛍光体を得た。

得られた蛍光体のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しないZnS単相の蛍光体が生成していることが分かった。また蛍光体の表面をSEM写真で観察したところ、滑らかで粒径の揃った略球状をなし、その平均粒径は $3.8\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して加速電圧 $25\text{kV}$ の電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

#### (実施例8)

実施例6と同じノズルを用い、この各ノズルから窒素ガス中に実施例4の原料溶

液の液滴を放出した。この液滴を随伴気体と共に慣性分級器に導入して3倍に濃縮し、液滴の重量平均粒子径が $19\mu\text{m}$ 、90重量%の液滴が $25\mu\text{m}$ 以下を有する粒径に調整した。この液滴を随伴気体と共に乾燥ゾーンに導入して $200^{\circ}\text{C}$ で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子の随伴気体に微量の硫化水素を添加混合し、 $200^{\circ}\text{C}$ に保温した状態で熱分解合成炉に搬送し、最高温度が $1150^{\circ}\text{C}$ の熱分解合成炉で10秒間滞留させて熱分解合成して蛍光体を得た。

得られた蛍光体の化学分析及びX線回折パターンを調べたところ、化学組成が $(\text{Y}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{O}_2\text{S}$ であり、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体の表面をSEM写真で観察したところ、滑らかで粒径の揃った略球状をなし、その平均粒径は $3.8\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して加速電圧 $25\text{kV}$ の電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

(実施例9)

随伴気体として水素を2体積%含有する窒素を使用し、 $1.7\text{MHz}$ で振動し、液体流路内の液面を振動させる振動子を備えた超音波噴霧器で実施例2の原料溶液を微細な液滴となし、前記随伴気体中に放出した。この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が $5\mu\text{m}$ で90重量%の液滴が $10\mu\text{m}$ 以下を有する粒径になるように調整すると共に、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。

分級された液滴は $200^{\circ}\text{C}$ で加熱して金属塩粒子を得た。この金属塩粒子を $200^{\circ}\text{C}$ に保持したまま、別の慣性分級器に搬送して随伴気体の90体積%を除去し、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を10倍に濃縮した。随伴気体から除去された気体は、室温まで冷却して水分を除去した後、前記金属塩粒子含有気体に添加して水蒸気濃度を $1/10$ に低減した。この操作を2回繰り返すことにより、水蒸気濃度を0.05体積%に低減した。

水蒸気濃度を調整した金属塩粒子含有気体は、 $200^{\circ}\text{C}$ に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が $1600^{\circ}\text{C}$ の熱分解合成炉内で10秒間熱分解合成して酸化物蛍光体粒子を得た。得られた蛍光体粒子のX線回折パターンを調べたところ、

ろ、不純物相の存在しない組成が  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。この蛍光体に対して波長  $254\text{nm}$  紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。  
(実施例 10)

実施例 2 の原料溶液に代えて実施例 3 の原料溶液を蛍光体原料溶液として実施例 9 と同様にして水蒸気濃度を調整した金属塩粒子含有気体を調製し、これを  $200^\circ\text{C}$  に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が  $1000^\circ\text{C}$  の熱分解合成炉内で 10 秒間熱分解合成して硫化物蛍光体粒子を得た。

得られた蛍光体粒子の X 線回折パターンを調べたところ、不純物相の存在しない  $\text{ZnS}$  単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は  $1\mu\text{m}$  であった。この蛍光体に対して加速電圧  $25\text{kV}$  の電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

(実施例 11)

蛍光体の化学組成が  $(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{O}_3$  となるように硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムをそれぞれ水に溶解し、さらにチオ尿素水溶液と微量のリン酸カリウム水溶液を添加して溶質濃度  $C$  が 0.3 の均質な溶液を作成して原料溶液とした。

随伴気体として窒素を使用し、 $1.7\text{MHz}$  で振動し、液体流路内の液面を振動させる振動子を備えた超音波噴霧器で原料溶液を微細な液滴となし、前記随伴気体中に放出した。この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が  $5\mu\text{m}$  で 90 重量%の液滴が  $10\mu\text{m}$  以下を有する粒径になるように調整すると共に、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を 5 倍に濃縮した。

分級された液滴は  $200^\circ\text{C}$  で加熱して金属塩粒子を得た。この金属錯体粒子を  $200^\circ\text{C}$  に保持したまま、別の慣性分級器に搬送して随伴気体の 90 体積%を除去し、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を 10 倍に濃縮した。随伴気体から除去された気体は、室温まで冷却して水分を除去した後、前記の金属錯体粒子含有気体に添加して水蒸気濃度を  $1/10$  に低減した。この操作を 2 回繰り返すことにより、水

蒸気濃度を0.05体積%に低減した。

水蒸気濃度を調整した金属錯体粒子を随伴した気体に、硫化水素ガスを含む窒素ガスを添加混合して気体中の硫化水素濃度が5体積%になるように調整した後、200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が1150℃の熱分解合成炉内で10秒間熱分解合成して酸硫化物蛍光体粒子を得た。得られた蛍光体粒子のX線回折パターンを調べたところ、組成が $(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$ であり、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1 $\mu m$ であった。この蛍光体に対して加速電圧25kVの電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

(実施例12)

随伴気体として空気を使用し、1.7MHzで振動し、液体流路内の液面を振動させる振動子を備えた超音波噴霧器で実施例1の原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

この液滴を慣性分級器で分級して、液滴の重量平均粒子径が5 $\mu m$ で、90重量%の液滴が10 $\mu m$ 以下を有する粒径になるように調整すると共に、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。この液滴を200℃で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を200℃に保温しながら熱分解合成炉に搬送し、最高温度が1600℃の熱分解合成炉内で10秒間滞留させて熱分解合成して酸化物粒子を得た。この酸化物粒子を焼成容器に充填して、大気中で1400℃で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

得られた蛍光体粒子のX線回折パターンを調べたところ、化学組成が $(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$ で、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は1 $\mu m$ であった。この蛍光体に対して波長254nm紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

(実施例13)

随伴気体として水素を2体積%含む窒素を用い、1.7MHzで振動し、液

液体流路内の液面を振動させる振動子で実施例2の原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が $5\mu\text{m}$ で90重量%の微液滴が $10\mu\text{m}$ 以下を有する粒径の液滴に調整すると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。分級された微液滴を $200^\circ\text{C}$ で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を $200^\circ\text{C}$ に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、最高温度が $1600^\circ\text{C}$ の熱分解合成炉で10秒間熱分解合成して酸化物粒子を生成し、バッグフィルターで捕集した。この酸化物粒子を焼成容器に充填して、水素を2体積%含有する窒素雰囲気中で $1400^\circ\text{C}$ で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

得られた蛍光体のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しない、化学組成が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は $1\mu\text{m}$ であった。この蛍光体に対して波長 $254\text{nm}$ 紫外線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

#### (実施例14)

随伴気体として窒素を用い、 $1.7\text{MHz}$ で振動し、液体流路内の液面を振動させる振動子で実施例3の原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が $5\mu\text{m}$ で90重量%の微液滴が $10\mu\text{m}$ 以下を有する粒径の液滴に調整すると共に、液滴同伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。分級された微液滴を $200^\circ\text{C}$ で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を $200^\circ\text{C}$ に保温しながら熱分解合成炉に搬送して、微量の硫化水素を随伴気体に添加混合した後、最高温度が $1000^\circ\text{C}$ の熱分解合成炉で10秒間熱分解合成して硫化物粒子を生成し、バッグフィルターで捕集した。この硫化物粒子を焼成容器に充填して、少量の二硫化炭素を含有する窒素雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ で2時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

得られた蛍光体のX線回折パターンを調べたところ、不純物相を有しない $\text{ZnS}$

単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は  $1\ \mu\text{m}$  であった。この蛍光体に対して加速電圧  $25\ \text{kV}$  の電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

(実施例 15)

随伴気体として窒素を使用し、 $1.7\ \text{Hz}$  で振動し、液体流路内の液面を振動させる振動子を備えた超音波噴霧器で実施例 4 の原料溶液を微細な液滴となし、随伴気体中に放出した。

この液滴を慣性分級器で分級して、液滴の重量平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  で、 $90\%$  の液滴が  $10\ \mu\text{m}$  以下を有する粒径になるように調整すると共に、随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を 5 倍に濃縮した。この液滴を空気中で  $200^\circ\text{C}$  で加熱して乾燥粒子を得た。この乾燥粒子を  $200^\circ\text{C}$  に保温しながら熱分解合成炉に搬送し、微量の硫化水素を随伴気体中に添加混合した後、最高温度が  $1200^\circ\text{C}$  の熱分解合成炉内で  $10$  秒間滞留させて熱分解合成して酸硫化物粒子を生成し、バッグフィルターで捕集した。この酸硫化物粒子を焼成容器に充填して、少量の二硫化炭素を含有する窒素雰囲気中で  $1000^\circ\text{C}$  で  $2$  時間再加熱処理を行い、発光特性を調整した蛍光体を得た。

得られた蛍光体粒子の X 線回折パターンを調べたところ、化学組成が  $(\text{Y}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{O}_3\text{S}$  である、不純物相を有しない単相の蛍光体が生成していることが分かった。また、蛍光体表面は滑らかで粒径の揃った球状をなし、その平均粒径は  $1\ \mu\text{m}$  であった。この蛍光体に対して加速電圧  $25\ \text{kV}$  の電子線を照射して発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

(実施例 16)

蛍光体の化学組成が  $(\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3$  となるように硝酸イットリウム及び硝酸ユーロピウムを水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度  $C$  (金属元素の合計モル数/水溶液  $1\ \text{kg}$ ) が  $0.3$  の金属塩水溶液を作成した。

$1\ \text{MPa}$  に加圧された空気はこの金属塩水溶液を吸い上げて微細な液滴に噴霧した。この微細な液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が

5  $\mu\text{m}$ で90重量%の微液滴が10  $\mu\text{m}$ 以下を有する粒径の液滴とした。この分級された液滴を200℃で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。

得られた金属塩粒子を200℃に保持しながら空気流で熱分解合成炉に搬送して、最高温度が1600℃の電気炉内で10秒間の滞留時間だけ熱分解合成して蛍光体を得た。この蛍光体を一旦捕集してから、該蛍光体を負に帯電させて空気流中に浮遊させ、他方、平均粒子径が0.2  $\mu\text{m}$ の弁柄を水に懸濁させて0.5重量%の水スラリーを調整し、このスラリーを空気流中に浮遊している前記蛍光体粒子の表面に噴霧して正に帯電させた弁柄含有液滴と、前記の負に帯電した蛍光体粒子を静電的に吸引して弁柄を付着させた状態で加熱炉に導入し、1000℃で10秒間加熱処理を行った。

得られた蛍光体は、その表面が滑らかで粒子径が揃った略球状の粒子であり、その平均粒径は1  $\mu\text{m}$ であった。この蛍光体の弁柄剥離の程度は、従来の湿式法で付着させた場合より少なかった。なお、弁柄の剥離の程度は、蛍光体を試験管に投入し、さらに一定量の水を加えて蛍光体スラリーとし、この試験管を一定時間振とうしてから、一定時間放置し、試験管の上澄み液の光透過率を測定して弁柄の剥離の程度を相対的に調べた。この蛍光体について波長254 nm紫外線照射下での発光スペクトルを測定したところ、良好な赤色発光を示した。

#### (実施例17)

蛍光体の化学組成が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ となるように硝酸バリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸マグネシウム、硝酸アルミニウムをそれぞれ水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度Cが0.3の均質な金属塩水溶液を作成した。

随伴気体として水素を2体積%含有する窒素を使用し、この金属塩水溶液を1.7 MHzで振動し、液面を振動させる振動子を有する超音波噴霧器に入れて微細な液滴を形成した。次に、この液滴を慣性分級器を使用して分級して、液滴の重量平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ で90重量%の微液滴が10  $\mu\text{m}$ 以下を有する粒径の液滴とすると共に、液滴随伴気体の単位体積当たりの液滴体積を5倍に濃縮した。

この分級された液滴を200℃で加熱乾燥して金属塩粒子を得た。この金属塩粒

子を200℃に保持して熱分解合成炉に搬送して、最高温度が1600℃の電気炉内で10秒間の滞留時間だけ熱分解合成して酸化物粒子を得た。

次に硝酸アルミニウムを水に溶解し、少量の硝酸を添加し溶質濃度Cが0.3の金属塩水溶液を作成した。この硝酸アルミニウム水溶液を先に製造した酸化物粒子に対して2重量%となるように酸化物粒子に噴霧した。その際、酸化物粒子を負に帯電させ、硝酸アルミニウムの液滴を正に帯電させて、酸化物粒子の表面に硝酸アルミニウムを付着させ、これを、水素を2体積%含有する窒素ガス気流と共に加熱炉に導入して1000℃で10秒間加熱して酸化物粒子の表面に酸化アルミニウムを被覆して $(Ba_{0.9}Eu_{0.1})O \cdot MgO \cdot 5Al_2O_3$ の蛍光体を得た。

得られた蛍光体は、その表面が滑らかで粒子径が揃った略球状の粒子であり、その平均粒径は1μmであった。蛍光体表面は酸化アルミニウムの皮膜で覆われていた。この蛍光体について波長254nm紫外線照射下での発光スペクトルを測定したところ、良好な青色発光を示した。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状で、かつ高純度で化学組成が均一で、発光特性の優れた蛍光体を簡便に製造することができる。

また、凝集の少ない球状若しくは球状に近い形状の蛍光体粒子表面に、緻密で剥離の少ない密着性の良好な表面修飾層を有する蛍光体も効率的に安価に得ることができ、ブラウン管、蛍光ランプ、PDPなどに適した均質で緻密な高輝度蛍光膜の形成を可能にした。

## 請求の範囲

1. 蛍光体の構成金属元素を含有する蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成し、これを乾燥して固体粒子となし、さらに随伴する前記ガスと共に前記固体粒子を熱分解合成炉に導入して加熱し、熱分解合成することを特徴とする蛍光体の製造方法。
2. 前記蛍光体原料溶液が、蛍光体の構成金属元素の金属塩を溶解した水溶液であり、かかる金属塩の少なくとも10重量%が硝酸塩又は酢酸塩である請求の範囲1に記載の蛍光体の製造方法。
3. 前記蛍光体原料溶液にフラックスを含有させる請求の範囲1又は2に記載の蛍光体の製造方法。
4. 前記液滴を分級により前記液滴の重量平均粒子径を0.5～20 $\mu$ mの範囲で、かつそれらの90重量%が重量平均粒子径の2倍以下を有する粒径となるように調整した後に、熱分解合成する請求の範囲1～3のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。
5. 前記分級と同時に、前記液滴の気体中の体積濃度を2倍以上に濃縮する請求の範囲1～4のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。
6. 前記ガスとして、酸化性ガス、還元性ガスまたは不活性ガスを用いる請求の範囲1～5のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。
7. 前記熱分解合成を加熱温度500～1900℃、加熱時間0.5秒～10分の範囲に調整して行う請求の範囲1～6のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法
8. 前記蛍光体が酸化物を主相とする蛍光体であり、前記熱分解合成は酸化性ガス雰囲気下で加熱温度900～1900℃の範囲に調整して行う請求の範囲7に記載の蛍光体の製造方法。
9. 前記蛍光体が硫化物を主相とする蛍光体であり、前記熱分解合成は硫化性ガス雰囲気下で加熱温度500～1100℃の範囲に調整して行う請求の範囲7に記載の蛍光体の製造方法。

10. 前記蛍光体が酸硫化物を主相とする蛍光体であり、前記熱分解合成は硫化性ガス雰囲気中で加熱温度700～1300℃の範囲に調整して行う請求の範囲7に記載の蛍光体の製造方法。

11. 平滑面の後方に高压気体の噴出口を有し、前記平滑面の中間部に前記蛍光体原料溶液の供給口を有し、前記平滑面の先端から微細な液滴を放出するノズルを用い、前記噴出口から前記平滑面に沿って噴出された前記高压気体が前記平滑面から離れることなく高速気体流を形成し、該高速気体流に交差するように前記供給口から前記蛍光体原料溶液を供給し、該蛍光体原料溶液を前記高速気体流が前記平滑面に押し付けて薄膜流となし、該薄膜流を前記高速気体流により前記平滑面の先端から放出することによって前記微細な液滴を形成する請求の範囲1～10のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

12. 先端が断面V字型に交わる2つの平滑面を有し、該平滑面のそれぞれの後方に高压気体の噴出口を有し、前記平滑面の少なくとも一方の中間部に前記蛍光体原料溶液の供給口を有し、前記平滑面の先端部から微細な液滴を放出するノズルを用い、前記それぞれの噴出口から前記2つの平滑面に沿って噴出された前記高压気体が前記それぞれの平滑面から離れることなく2つの高速気体流を形成し、該高速気体流の少なくとも一方に交差するように該前記供給口から前記蛍光体原料溶液を供給し、該蛍光体原料溶液を前記高速気体流により前記平滑面に押し付けて薄膜流となし、前記断面V字型の先端で衝突する前記2つの高速気体流により前記薄膜流を放出することによって前記微細な液滴を形成する請求の範囲1～10のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

13. 複数の溶液流路を有し、その先端部にはそれぞれ圧電素子ヘッドを備えたノズルを用い、前記蛍光体原料溶液を前記ノズルからガス雰囲気中に放出することによって前記微細な液滴を形成する請求の範囲1～10のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

14. 複数の溶液流路を有し、その先端部にはそれぞれサーマルヘッドを備えたノズルを用い、前記蛍光体原料溶液を前記ノズルからガス雰囲気中に微細な液滴として放出することによって前記微細な液滴を形成する請求の範囲1～10のいずれ

か1項に記載の蛍光体の製造方法。

15. 前記固体粒子に随伴する前記ガスの水蒸気濃度を1体積%以下に低減した後、前記熱分解合成を行う請求の範囲1～14のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

16. 前記分級を行った後、随伴する前記ガスより低い水蒸気濃度の気体を添加する請求の範囲1～15のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

17. 前記熱分解合成炉中での前記熱分解合成を、加熱温度を600～1900℃、加熱時間を0.5秒～10分の範囲で処理して得られた熱分解生成物を捕集し、次いで再加熱用の焼成容器に充填して、前記熱分解合成の加熱温度より100℃以上低く、かつ加熱温度を500～1800℃、加熱時間を10分～24時間の範囲で再加熱処理する請求の範囲1～16のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

18. 前記再加熱処理時の雰囲気ガスとして酸化性ガス、還元性又は不活性ガスを用いる請求の範囲17に記載の蛍光体の製造方法。

19. 前記蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成させ、これを乾燥して固体粒子となし、該固体粒子の表面に表面修飾物質を付着させてから、随伴する前記ガスと共に熱分解合成炉に導入して熱分解する請求の範囲1～18のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

20. 前記蛍光体原料溶液をガス雰囲気中に噴霧して微細な液滴を形成させ、これを乾燥して固体粒子となし、随伴する前記ガスと共に熱分解合成炉に導入して熱分解させた後、該熱分解生成物粒子の表面に表面修飾物質を付着させる請求の範囲1～18のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

21. 前記熱分解生成物粒子の表面に表面修飾物質を付着させた後、さらに0.5秒～10分間加熱処理する請求の範囲20に記載の蛍光体の製造方法。

22. 前記表面修飾物質の液滴若しくは粉末、及び／又は前記乾燥粒子若しくは前記熱分解生成物粒子に静電気を付与し、静電力により前記粒子表面に前記液滴を付着させる請求の範囲19～21のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

図 1

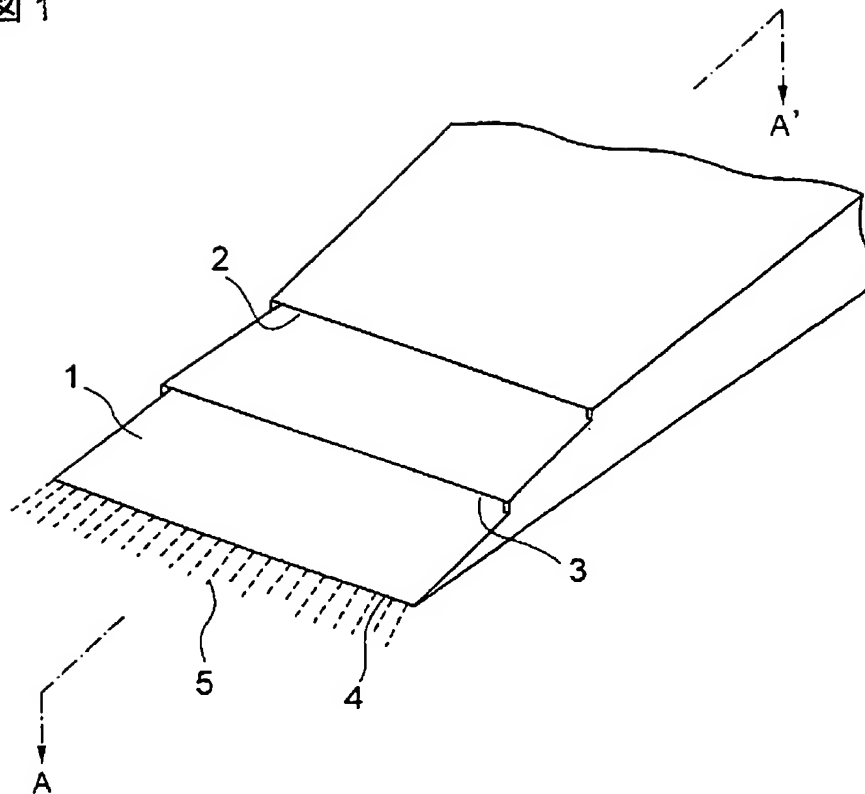


図 2

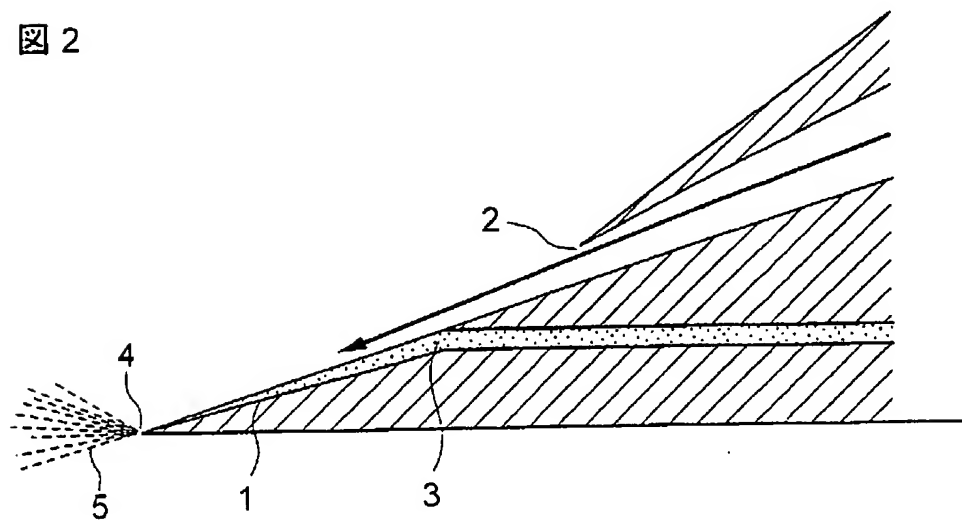


図 3

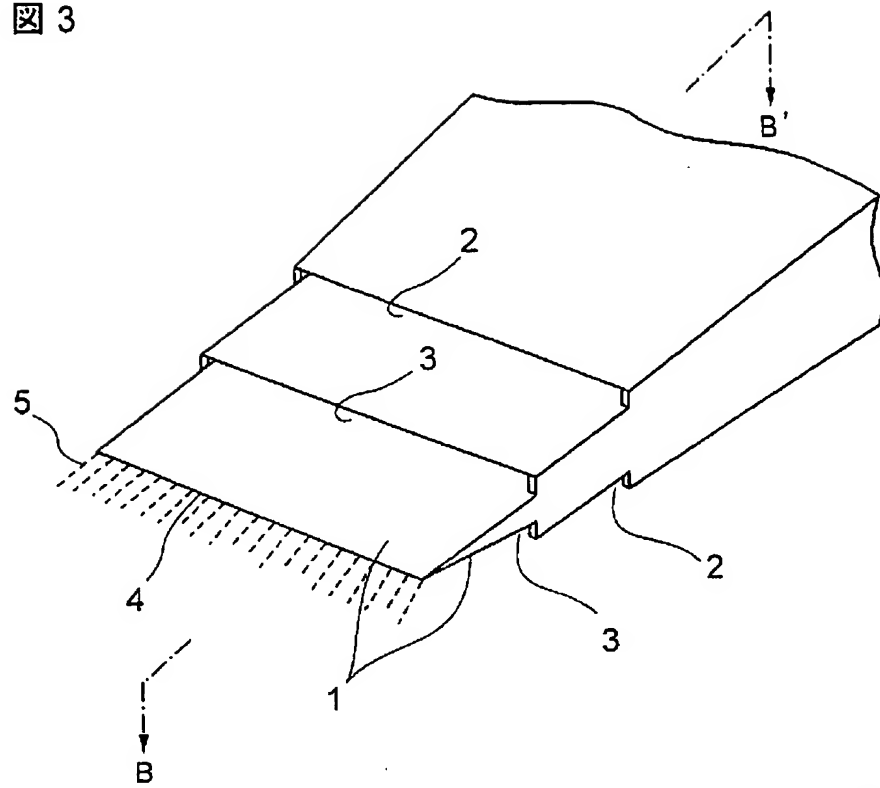


図 4

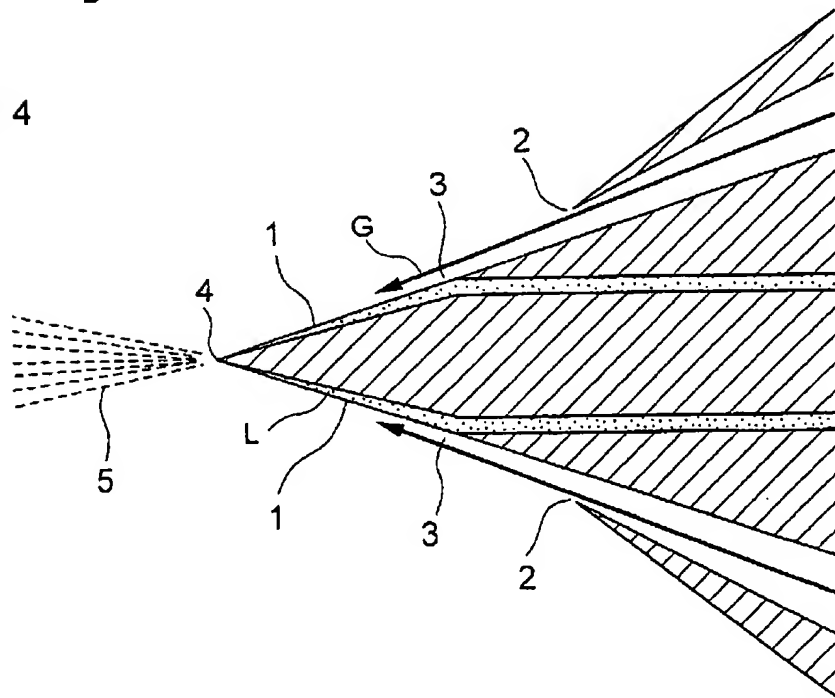


図 5

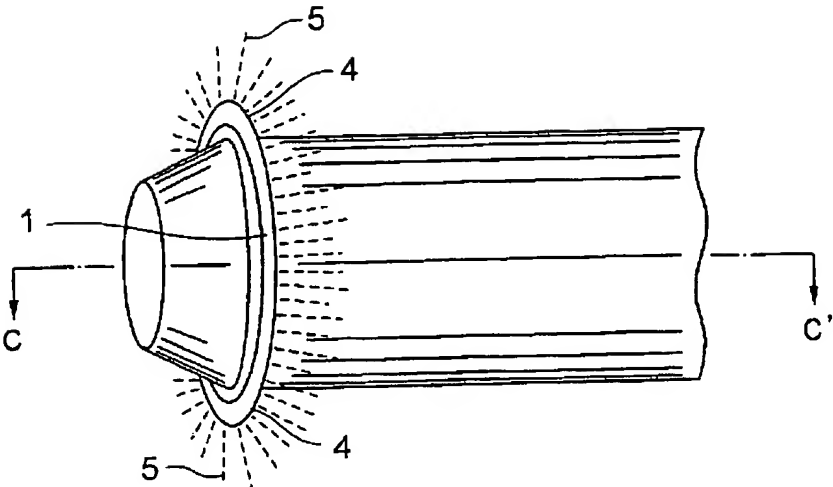


図 6

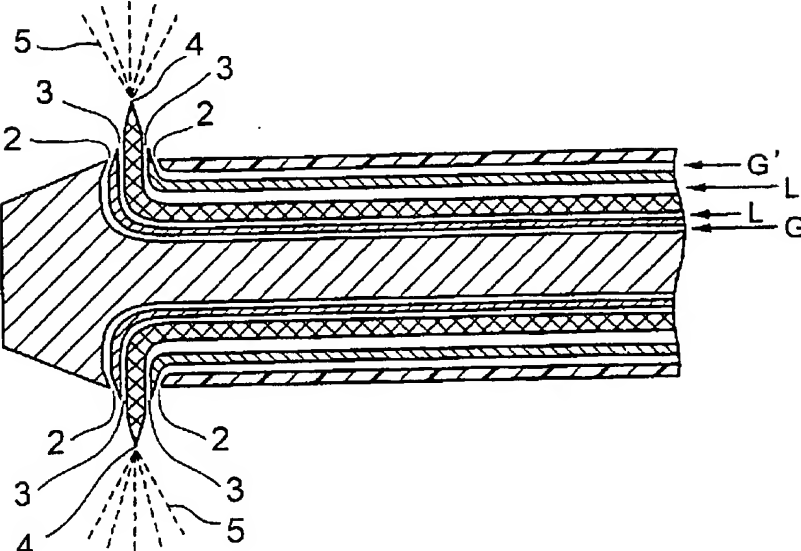


図 7

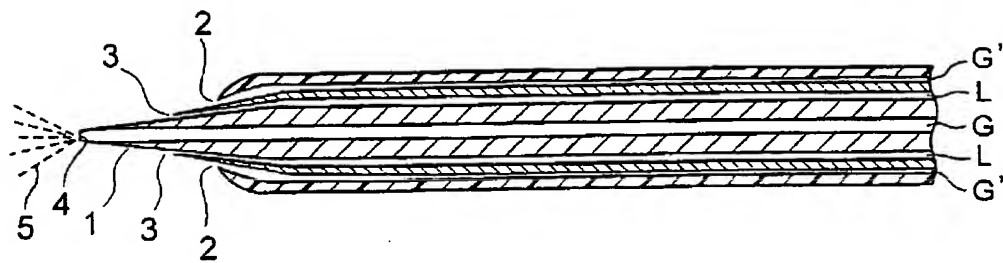


図 8

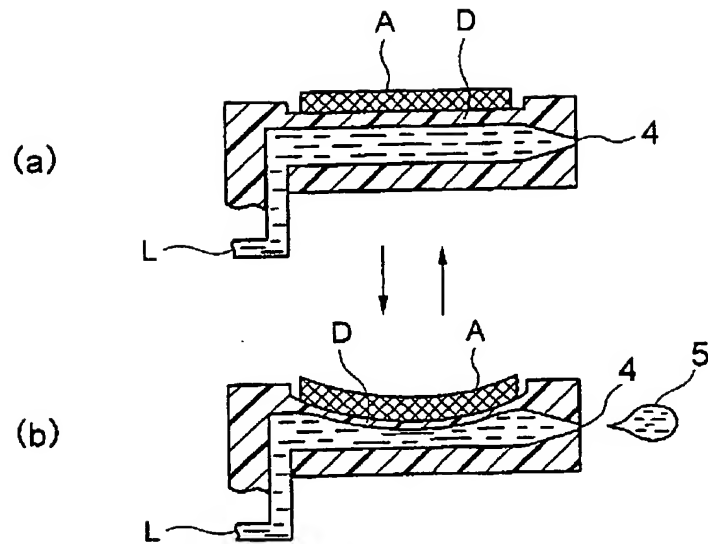


図 9

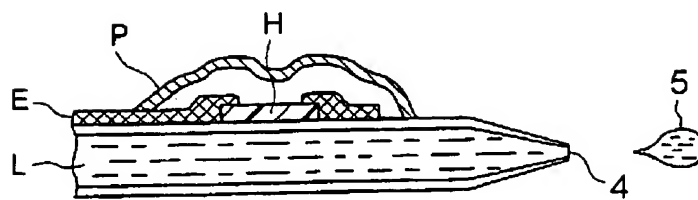


図 10

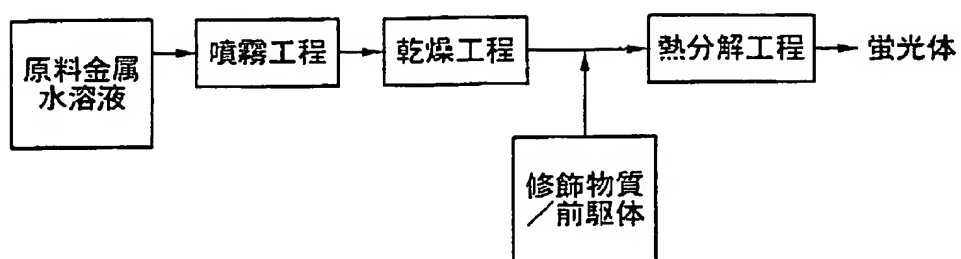
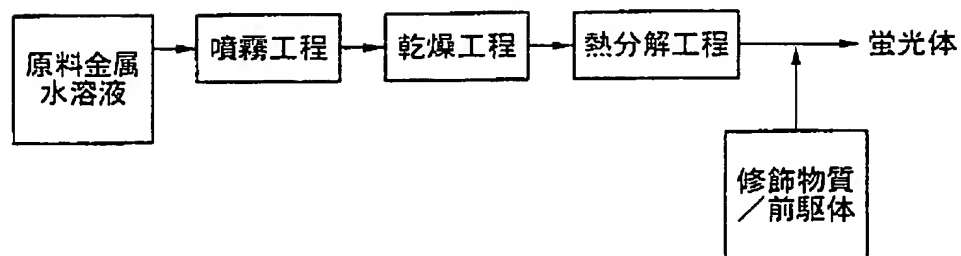


図 11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08526

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup>. C09K11/08, C01F17/00, C01G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup>. C09K11/08, C01F17/00, C01G1/00-57/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP, 11-293239, A (Kansai Shin Gijutsu Kenkyusho K.K.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; example 3 (Family: none)	1-22
Y	EP, 681989, A1 (MERK PATENT GmbH), 15 November, 1995 (15.11.95), Claims; example 1 & JP, 7-315811	1-22
Y	JP, 1-172221, A (Agency of Industrial Science and Technology), 07 July, 1989 (07.07.89), Claims; example (Family: none)	1-22
Y	JP, 6-199502, A (Kao Corporation), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims (Family: none)	1-22
E, X	JP, 2000-87033, A (Kasei Optonix Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00) (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 February, 2001 (02.02.01)Date of mailing of the international search report  
13 February, 2001 (13.02.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08526

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP, 2000-96048, A (Kasei Optonix Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00) (Family: none)	1-22
E,X	JP, 2000-109825, A (Kasei Optonix Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00) (Family: none)	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C09K11/08, C01F17/00, C01G9/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C09K11/08, C01F17/00, C01G1/00-57/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y	JP, 11-293239, A (株式会社関西新技術研究所) 26. 10月. 1999 (26. 10. 99) 特許請求の範囲、実施例 3 (ファミリーなし)	1-22
Y	EP, 681989, A1 (MERK PATENT GmbH) 15. 11月. 1995 (15. 11. 95) 特許請求の範囲、実施例 1 & JP, 7-315811, A	1-22
Y	JP, 1-172221, A (工業技術院長) 7. 7月. 1989 (07. 07. 89) 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-199502, A (花王株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
E, X	JP, 2000-87033, A (化成オプトニクス株式会社) 28. 3月. 2000 (28. 03. 00) (ファミリーなし)	1-22
E, X	JP, 2000-96048, A (化成オプトニクス株式会社) 4. 4月. 2000 (04. 04. 00) (ファミリーなし)	1-22
E, X	JP, 2000-109825, A (化成オプトニクス株式会社) 18. 4月. 2000 (18. 04. 00) (ファミリーなし)	1-22

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-109825

(P2000-109825A)

(43)公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 4 H 0 0 1
11/80	C P M	11/80	C P M

審査請求 未請求 請求項の数10 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-313884

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年9月1日  
社団法人化学工学会発行の「化学工学会第31回秋季大会  
研究発表講演要旨集」に発表

(71)出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

神奈川県小田原市成田1060番地

(72)発明者 姜 允賛

大韓民国済州道南済州郡安徳面創川理14-2

(72)発明者 イグナティウス ウレット レンゴロ

広島県東広島市西条西本町28-6 サンス  
クエア東広島720

(72)発明者 奥山 喜久夫

大阪府河内長野市美加の台2-21-15

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 テルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状性に優れ、陰極線管、蛍光ランプ、PDP、FEDなどの均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成するのに適した、高純度で化学組成が均一で、発光特性の優れたテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体を安価に製造する方法を提供しようとする。

【解決手段】イットリウム、アルミニウム及びテルビウムを含有する水溶液を作成し、キャリアーガスとともに上記水溶液を液滴状にして熱分解反応炉内に導入し、600～1750℃の温度範囲で1秒～10分の範囲内の滞留時間だけ加熱した後、さらに1050～1750℃の温度範囲で0.1秒～24時間の範囲で再加熱することを特徴とするテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) を含有する水溶液を作成し、キャリアガスとともに上記水溶液を液滴状にして熱分解反応炉内に導入し、600～1750℃の範囲内の温度で0.1秒～10分間の上記炉内滞留時間だけ加熱した後、さらに1050～1750℃の範囲内の温度で0.1秒～24時間の範囲で再加熱することを特徴とするテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【請求項 2】 上記熱分解反応炉内での上記加熱温度が650～950℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 上記熱分解反応炉内での上記滞留時間が0.3～10秒の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 上記再加熱の温度が1320～1480℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 上記再加熱の時間が30分～10時間であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【請求項 6】 上記イットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の各原料として、それぞれ硝酸イットリウム、硝酸アルミニウム及び硝酸テルビウムを用いることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【請求項 7】 上記水溶液を作成する際のイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の混合比を、下記式の範囲に調整することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

$$0.54 \leq (My + Mt) / Ma \leq 0.66 \quad \text{及び} \\ 0.005 \leq Mt / (My + Mt) \leq 0.1$$

{式中、My、Mt 及び Ma は、それぞれイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) のモル数を示す。}

【請求項 8】 上記水溶液を作成する際のイットリウム (Y) とテルビウム (Tb) の混合比を、下記式の範囲に調整することを特徴とする請求項 7 に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

$$0.015 \leq Mt / (My + Mt) \leq 0.045$$

【請求項 9】 上記水溶液のイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の溶質濃度 C を、下記式の範囲に調整することを特徴とする請求項 1

～8 のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

$$0.01 \leq C \leq 5$$

{式中、C は、水溶液 1 リットル中に含有されるイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の合計のモル数の 1/8 である。}

【請求項 10】 上記水溶液を超音波を利用して液滴状にして上記炉内に導入することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、陰極線管、蛍光ランプ、プラズマディスプレイパネル (PDP)、フィールドエミッションディスプレイ (FED) などに用いることが可能なテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 陰極線管、蛍光ランプ、PDP、FED などに用いられる複合酸化物蛍光体は、従来、原料粉末を混合したものを坩堝などの焼成容器に入れた後、高温で長時間加熱することにより固相反応を起こさせ、それをボールミルなどで微粉砕することにより製造されてきた。

【0003】 しかし、この方法で製造された蛍光体は不規則形状粒子が凝集した粉末からなっており、この蛍光体を上記用途に使用した場合には、塗布して得られる蛍光膜が不均質で充填密度の低いものとなるために発光特性が低かった。また、固相反応後のボールミルなどによる微粉砕処理中に蛍光体に物理的及び化学的な衝撃が加えられるために、粒子内や表面に欠陥が発生して発光強度が低下するという不都合があった。さらには、坩堝などの焼成容器に入れて高温で長時間加熱するために、坩堝からの不純物の混入による発光特性の低下が起こることや、原料粉末の粒度によっては固相反応が十分に進行せずに不純物相が混在して発光特性の低下を招くことがあった。また、高温で長時間加熱する際の消費エネルギーが大きいために、蛍光体の製造コストを高くしていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、形状が球状であるために、陰極線管、蛍光ランプ、PDP、FED などの蛍光膜に用いる際に均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成することが可能であり、しかも、高純度で化学組成が均一、かつ、発光特性の優れたテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体を安価に製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

(1) イットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) を含有する水溶液を作成し、キャリアガスとともに上記水溶液を液滴状にして熱分解反応炉内に導入し、600～1750℃の範囲内の温度で0.1秒～10分間の上記炉内滞留時間だけ加熱した後、さらに1050～1750℃の範囲内の温度で0.1秒～24時間の範囲で再加熱することを特徴とするテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

(2) 上記熱分解反応炉内での上記加熱温度が650～950℃の範囲内であることを特徴とする上記(1)に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【0006】(3) 上記熱分解反応炉内での上記滞留時間が0.3～10秒の範囲内であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

(4) 上記再加熱の温度が1320～1480℃の範囲内であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【0007】(5) 上記再加熱の時間が30分～10時間であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか一つに記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

(6) 上記イットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の各原料としてそれぞれ硝酸イットリウム、硝酸アルミニウム及び硝酸テルビウムを用いることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【0008】(7) 上記水溶液を作成する際のイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の混合比を、下記式の範囲に調整することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

$$0.54 \leq (My + Mt) / Ma \leq 0.66 \quad \text{及び} \\ 0.005 \leq Mt / (My + Mt) \leq 0.1$$

{式中、My、Mt及びMaは、それぞれイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) のモル数を示す。}

(8) 上記水溶液を作成する際のイットリウム (Y) とテルビウム (Tb) の混合比を、下記式の範囲に調整することを特徴とする上記(7)に記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

$$0.015 \leq Mt / (My + Mt) \leq 0.045$$

【0009】(9) 上記水溶液のイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の溶質濃度Cを、下記式の範囲に調整することを特徴とする上記

(1)～(8)のいずれか一つに記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

$$0.01 \leq C \leq 5$$

{式中、Cは、水溶液1リットル中に含有されるイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) の合計のモル数の1/8である。}

(10) 上記水溶液を超音波を利用して液滴状にして上記炉内に導入することを特徴とする上記(1)～(9)のいずれか一つに記載のテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の蛍光体の製造方法において、少なくともイットリウム (Y)、アルミニウム (Al) 及びテルビウム (Tb) を含有する水溶液を作成するために用いられる原料は、これらの元素を含有する塩や有機金属化合物など、水に可溶であり、しかも、高温に加熱した際に酸化物に分解反応する原料ならば、いずれのものでも使用することができる。しかし、蛍光体の合成を容易にするためには、硝酸イットリウム、硝酸テルビウム、硝酸アルミニウムなど、加熱により容易に分解する原料が好ましい。また、良好な発光特性を得るためには、キラーセンターとなる鉄やニッケルなどの不純物元素の少ない原料が好ましい。

【0011】水溶液を作成する際のY、Al及びTbの混合比を、 $0.54 \leq (My + Mt) / Ma \leq 0.66$  及び  $0.005 \leq Mt / (My + Mt) \leq 0.1$  で表す範囲内にすると、良い発光特性を示す蛍光体が得られる。上記式の中、My、Mt及びMaは、それぞれ、Y、Al及びTbのモル数を示す。また、YとTbの混合比を、 $0.015 \leq Mt / (My + Mt) \leq 0.045$  となるようにした場合には、さらに良い発光特性を示す蛍光体が得られる。

【0012】上記原料を水に投入し、攪拌して十分に溶解する。溶液内の上記元素濃度は、所望の蛍光体粒子の直径に対する超音波噴霧等により形成される液滴の直径に従って調整される。

【0013】すなわち、蛍光体粒子直径に対する液滴直径の比が大きければ、溶液内の溶質濃度を低くし、その比が小さければ溶質濃度を高く調整する。良好な蛍光体を合成するためには、水溶液内のY、Al及びTbの溶質濃度Cが、 $0.01 \leq C \leq 5$  の範囲内であることが好ましい。ここで、Cは、水溶液1リットルに含有されるY、Al及びTbの合計のモル数の1/8である。

【0014】なお、原料水溶液中に少量のフラックスを添加すると熱分解反応時に比較的低温度で短時間に結晶性の高い蛍光体球状粒子が生成するので、予めフラックスを原料水溶液中に溶解しておいても良い。

【0015】液滴の形成は、様々な噴霧方法により実施可能である。例えば、加圧空気で液体を吸い上げながら

噴霧して1~50 $\mu$ mの液滴を形成する方法、圧電結晶からの2MHz程度の超音波を利用して4~10 $\mu$ mの液滴を形成する方法、孔径が10~20 $\mu$ mのオリフィスが振動子により振動し、そこへ一定の速度で供給されている液体が振動数に応じて一定量ずつ穴から放出され5~50 $\mu$ mの液滴を形成する方法、回転している円板上に液を一定速度で落下させて遠心力によってその液から20~100 $\mu$ mの液滴を形成する方法、液体表面に高い電圧を印加して0.5~10 $\mu$ mの液滴を発生する方法などが採用できる。

【0016】陰極線管、蛍光ランプ、PDP、FEDなどに用いることが可能なサブミクロンからミクロンオーダーの粒径の揃ったテルビウム付活珪酸イットリウム蛍光体を製造するには、液滴径の比較的均一な4~10 $\mu$ mの液滴を形成できる超音波を利用する噴霧方法が特に好ましい。

【0017】形成した液滴は、キャリアガスにより熱分解反応炉内に導入されて加熱されることにより蛍光体粒子となる。溶液の種類、キャリアガスの種類、キャリアガス流量、熱分解反応炉内の温度など加熱速度に影響を与える因子により、中空の球、ポーラス、中の詰まった粒子、破碎された粒子などと生成する粒子の形態及び表面状態が変化する。キャリアガスとしては、空気、窒素、アルゴンや酸素などが使用できる。

【0018】熱分解反応は、600~1750℃の範囲内の温度で加熱することによって行われる。この時の熱分解反応温度が低すぎると、反応が十分に進まない。一方、熱分解反応温度が高すぎると、不要なエネルギーを消費する。従って、熱分解反応炉内での加熱温度が650~950℃の範囲内にすると、反応の十分に進んだ中の詰まった球状粒子が得られるので好ましい。

【0019】熱分解反応は、0.1秒~10分の範囲内の滞留時間で行うのが好ましい。反応時間が短すぎると、反応が十分に進まない。一方、反応時間が長すぎると、不要なエネルギーを消費する。特に、熱分解反応炉内での滞留時間が0.3秒以上10秒以内にすると、反応の十分に進んだ球状粒子を不要なエネルギーを消費することなく効率良く生産できる。

【0020】熱分解反応炉内で加熱する工程の後、更に1050~1750℃の範囲内の温度で0.1秒~24時間の範囲内の時間だけ再加熱処理する。再加熱の温度が低すぎるとまたは時間が短すぎると、結晶性が低い上にTbが結晶内に付活されないために、発光特性が低くなる。一方、温度が高すぎると時間が長すぎると凝集粒子が多数生成するために、蛍光膜を形成する際に緻密にならず、所望の発光特性が得られない。そこで、再加熱温度を1320~1480℃にすると、高い発光特性を示し、しかも、凝集粒子の少ない蛍光体を得ることができるのでより好ましい。また、再加熱時間を30分~10時間にすると、高い発光特性を示し、しかも、凝集粒

子の少ない蛍光体を得ることができるので、より好ましい。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

(実施例1) 蛍光体の化学組成が(Y<sub>0.975</sub>Tb<sub>0.025</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となるように硝酸イットリウム、硝酸テルビウム及び硝酸アルミニウムを水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度が0.4モル/リットルの均質な溶液を作成した。この液を1.7MHzの振動子を有する超音波噴霧器に入れて液滴を形成し、窒素をキャリアガスとして使用して900℃の温度に保持した管状炉内にこの液滴を導入して6秒間熱分解反応を行い、前駆体粒子を合成した。この粒子をマッフル炉中に静置して大気中にて1400℃で5時間再加熱処理して蛍光体を得た。

【0022】このようにして得られた蛍光体の粉末X線回折パターンを調べたところ、良好な結晶性を示す(Y<sub>0.975</sub>Tb<sub>0.025</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶が単相で生成していた。また、この粒子の形状は、粒径の揃った球状であった。254nm紫外線照射下における、この蛍光体の発光スペクトルを測定したところ、波長544nmに観察される主発光ピークの発光強度が1620(この数値は、発光スペクトル測定の際、分光器から直接記録計に描かせたスペクトルのピークの高さで、以下の各実施例並びに各比較例間と共に相対比較が可能な発光強度の相対値である。)となり良好な緑色発光を示すことが分かった。

【0023】(実施例2~6) 再加熱処理の温度を1400℃に変えて、それぞれ表1に示す各再加熱温度に変更した以外は実施例1と同一の条件で蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、全て良好な結晶性を示した。また、この蛍光体粒子の形状は、粒径の揃った球状であった。波長254nmの紫外線照射下における、これらの各蛍光体の発光スペクトルを実施例1と同一の条件で測定した際の、波長544nmに観察される主発光ピークの発光強度(相対発光強度)を蛍光体の化学組成並びに再加熱温度と共に表1に示す。

【0024】(実施例7~11) 各蛍光体の化学組成がそれぞれ表1に示す組成式となるように、水溶液を作成する際のY、Tb及びAlの混合比を変更し、また、再加熱処理の温度をそれぞれ同じく表1に示す温度に変更した以外は実施例1と同一の条件で表1に示す化学組成の蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、全て良好な結晶性を示した。また、この粒子の形状は、粒径の揃った球状だった。波長254nmの紫外線照射下における、これらの各蛍光体の発光スペクトルを実施例1と同一の条件で測定した際の、波長544nmに観察される主発光ピークの発光強度(相対発光強度)を蛍光体の化学組成並びに再加熱温度と共に表1に示す。

【0025】(比較例1~4)再加熱処理の温度を1400℃に変えてそれぞれ表1に示す温度に変更した以外は実施例1と同一の条件で蛍光体を製造した。得られた各蛍光体の粒子の形状は、粒径の揃った球状だったものの、発光強度は低かった。波長254nmの紫外線照射下における、これらの各蛍光体の発光スペクトルを実施例1と同一の条件で測定した際の、波長544nmに観察される主発光ピークの発光強度(相対発光強度)を各蛍光体の化学組成及び再加熱温度と共に表1に示す。

【0026】(比較例5)蛍光体の化学式が表1に示す式となるように水溶液を作成する際のY、Tb及びAl\*

\*の混合比を変更した以外は実施例1と同一の条件で表1に示す化学組成の蛍光体を製造した。この粒子の形状は、粒径の揃った球状だったものの、発光強度は低かった。波長254nmの紫外線照射下におけるこの蛍光体の発光スペクトルを実施例1と同一の条件で測定した際の、波長544nmに観察される主発光ピークの発光強度(相対発光強度)をこの蛍光体の化学組成及び再加熱温度と共に表1に示す。

【0027】

【表1】

実施例 (比較例)	蛍光体の化学組成	再加熱温度 (℃)	相対発光強度 (相対値)
実施例1	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	1620
実施例2	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1000	1192
実施例3	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1100	1568
実施例4	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1200	1599
実施例5	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1500	1599
実施例6	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1700	1472
実施例7	(Y <sub>0.982</sub> Tb <sub>0.008</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	1340
実施例8	(Y <sub>0.99</sub> Tb <sub>0.01</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	1221
実施例9	(Y <sub>0.98</sub> Tb <sub>0.02</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	1824
実施例10	(Y <sub>0.97</sub> Tb <sub>0.03</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	1843
実施例11	(Y <sub>0.96</sub> Tb <sub>0.04</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	1548
比較例1	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	700	26
比較例2	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	800	50
比較例3	(Y <sub>0.975</sub> Tb <sub>0.025</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	900	775
比較例4	(Y <sub>0.998</sub> Tb <sub>0.002</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1400	718

【0028】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、粒度分布が狭く、凝集粒子が少なく、球状であるために、陰極線管、蛍光ランプ、PDP、FEDなどに用いる際に均質で緻密な高輝度蛍光膜を形成することが可能※

※であり、しかも、高純度で化学組成が均一であるために発光特性の優れたテルビウム付活アルミン酸イットリウム蛍光体を安価に製造する方法を提供することができ

フロントページの続き

(72)発明者 朴 勝彬

大韓民国大田市儒城区新星洞ハンウルアパート107-701

Fターム(参考) 4H001 CA06 CA07 CF01 XA08 XA13

XA39 YA65